

Chem. Ber. 119, 107–115 (1986)

## Über die Chlor- und Brom-Fluorierung acyclischer und cyclischer CN-Mehrfachbindungssysteme

Martin Geisel und Rüdiger Mews\*

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

Eingegangen am 29. April 1985

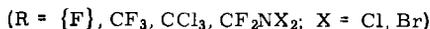
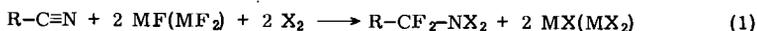
Durch Umsetzung der Nitrile  $R-C\equiv N$  [ $R = NSF_2$  (**1**),  $NSOF_2$  (**9**)] mit  $Cl_2$  bzw.  $Br_2$  in Gegenwart von  $HgF_2$  werden die entsprechenden *N,N*-Dihalo-1,1-difluormethanamine  $R-CF_2-NXX'$  ( $R = NSF_2$ ,  $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**5b**, **6**, **7**);  $R = NSOF_2$ ,  $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**14**, **15**, **16**]) dargestellt. Aus ihnen bilden sich durch Photolyse die Diazene  $(R-CF_2-N=)_2$  [ $R = NSF_2$ ,  $NSOF_2$  (**8**, **17**)]. *N*-(Difluor- $\lambda^4$ -sulfanylidene)-2-(halogenimino)ethanamin-Derivate  $F_2SN-CF_2-CF=NX$  [ $X = Cl, Br$  (**20**, **21**)] bzw. *N*-(Difluor- $\lambda^4$ -sulfanylidene)-*N',N'*-dihalo-1,2-ethandiamine  $F_2SN-CF_2-CF_2-NXX'$  [ $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**22–24**)] entstehen auf gleichem Wege durch Spaltung von 3,4-Difluor-1,2,5-thiadiazol (**18**). Das Diazen  $(F_2SN-CF_2-CF_2-N=)_2$  (**28**) ist ebenfalls als Folgeprodukt erhältlich. In  $(NCF)_3$  (**29**) bleibt unter den Bedingungen dieser Chlorfluorierung das Ringgerüst erhalten, und  $(ClNCF_2)_3$  (**30**) wird in hohen Ausbeuten isoliert.

### Chloro- and Bromo-Fluorination of Acyclic and Cyclic CN Multiple Bond Systems

From nitriles  $R-C\equiv N$  [ $R = NSF_2$  (**1**),  $NSOF_2$  (**9**)] and  $Cl_2$  or  $Br_2$  in the presence of  $HgF_2$  *N,N*-dihalo-1,1-difluoromethanamines  $R-CF_2-NXX'$  [ $R = NSF_2$ ,  $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**5b**, **6**, **7**);  $R = NSOF_2$ ,  $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**14**, **15**, **16**)] are obtained. These on photolysis give diazenes  $(R-CF_2-N=)_2$  [ $R = NSF_2$ ,  $NSOF_2$  (**8**, **17**)]. *N*-(Difluoro- $\lambda^4$ -sulfanylidene)-2-(haloimino)ethanamine derivatives  $F_2SN-CF_2-CF=NX$  [ $X = Cl, Br$  (**20**, **21**)] and *N*-(difluoro- $\lambda^4$ -sulfanylidene)-*N',N'*-dihalo-1,2-ethanediamines  $F_2SN-CF_2-CF_2-NXX'$  [ $X = X' = Cl, Br$ ;  $X = Cl, X' = Br$  (**22–24**)], respectively, are prepared on the same route by cleavage of 3,4-difluoro-1,2,5-thiadiazole (**18**). The diazene  $(F_2SN-CF_2-CF_2-N=)_2$  (**28**) is formed by subsequent photolysis. Under the conditions of this chloro-fluorination in  $(NCF)_3$  (**29**) the cyclic structure is stable,  $(ClNCF_2)_3$  (**30**) is isolated in high yield.

*N,N*-Dihalo-1,1-difluoromethanamine sind in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen<sup>1–15</sup>). Die präparativen Möglichkeiten, die sich aus der Labilität der Stickstoff-Halogen-Bindung ergeben (Halogen = Cl bzw. Br), sind vielfältig<sup>16–20</sup>). Besonders große Bedeutung als Iminierungsreagens werden die *N,N*-Dibromamine<sup>8–11,14,16,21</sup>) aufgrund ihrer hohen Reaktivität erhalten.

Ein besonders einfacher Zugang zu den *N,N*-Dihalo-1,1-difluoromethanaminen führt über die Metallfluorid-assistierte Addition von Halogenen an die Nitrilgruppe<sup>1–3,8–11</sup>).

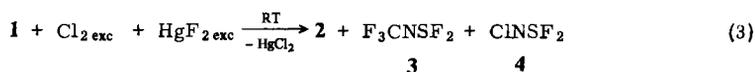
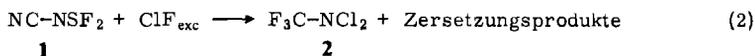


Besonders vorteilhaft erscheint die Verwendung von  $HgF_2$  bei dieser Synthese<sup>11)</sup>. Die Umsetzungen laufen unter milden Bedingungen und mit hohen Ausbeuten ab, sie können gefahrlos in präparativem Maßstab durchgeführt werden. Der in der Literatur beschriebene Weg zu *N,N*-Dichloraminen – die Addition von  $ClF$  an Nitrile – ist bisher nur mit geringen Substanzmengen realisiert worden, andere Mehrfachbindungssysteme wie z. B.  $S=N$ -Doppelbindungen werden durch dieses polare Reagens gespalten.

Im folgenden wird die Methode (1) auf Nitrile ausgedehnt, die  $SN$ -Doppelbindungen als funktionelle Gruppen enthalten ( $NC-NSF_2$  (**1**),  $NC-NSOF_2$  (**9**)), Spaltungs- bzw. Additionsreaktionen an Heterocyclen ( $C_2F_2N_2N$  (**18**),  $C_3N_3F_3$  (**29**)) stecken den Anwendungsbereich dieser Methode ab.

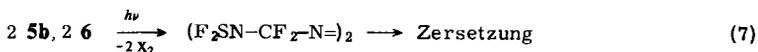
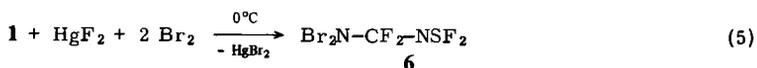
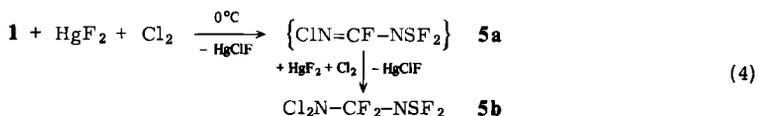
### A. Umsetzungen von $HgF_2$ und $Cl_2$ bzw. $Br_2$ mit $NC-NSF_2$ (**1**) und $NC-NSOF_2$ (**9**)

Die Umsetzung von **1** mit  $ClF$  ist beschrieben<sup>7)</sup>; als einzige *N*-Halogenverbindung wurde **2** isoliert.



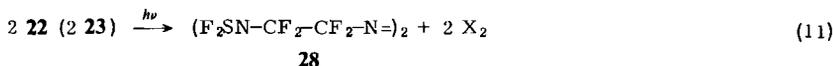
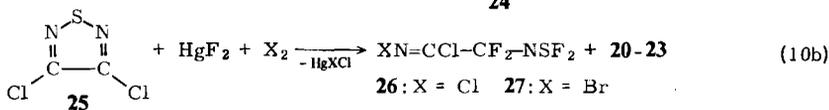
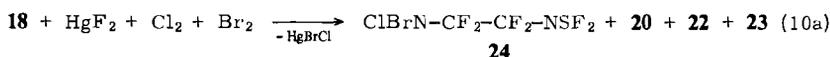
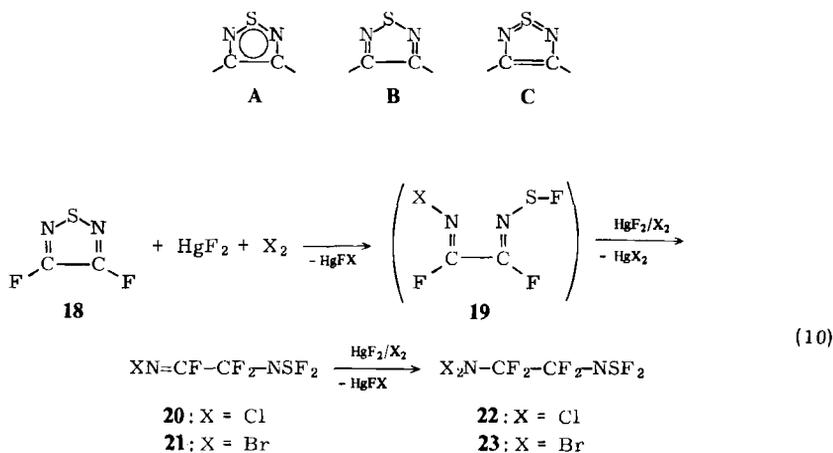
Ähnlich verläuft die Umsetzung mit  $HgF_2/Cl_2$  bei Raumtemperatur. Unter starker Wärmeentwicklung tritt Spaltung der  $CN$ -Bindung ein, **2–4** lassen sich isolieren. Wird dagegen die Reaktionswärme durch ein Eisbad abgeführt, so erhält man das Dichloramin **5b** in guten Ausbeuten.

Durch die Temperaturerniedrigung werden Fragmentierungen fast vollständig unterdrückt. Die Spaltung der  $C-NSF_2$ -Bindung, des zweiten reaktiven Zentrums





Additionen an CN-Mehrfachbindungen unter sehr milden Bedingungen ablaufen und SN-Bindungen nur wenig angegriffen werden, bestand die Möglichkeit, daß hier die Ringstruktur erhalten bleibt. Aber selbst bei einem großen Überschuß an **18** lassen sich nur die offenkettigen Imine **20** und **21** als erste Zwischenprodukte nachweisen.



Ist der Primärschritt die Ringspaltung zu **19**, so folgt die 1,3-Fluoraddition an die äußerst oxidationsempfindliche Imidosulfonylfluorid-Gruppe<sup>29)</sup> als rasche Folgereaktion. Die Imine **20** bzw. **21** entstehen bei der Synthese der Amine **22** bzw. **23** als Nebenprodukte (12 bzw. 14%). Das Chlor-Brom-Amin **24** ist auch hier nur im Gemisch mit **22** und **23** erhältlich.

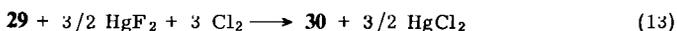
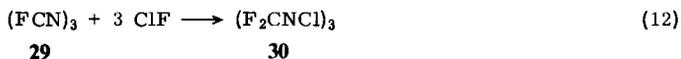
Bei den Umsetzungen (10) bzw. (10a) wird das Diazen **28**<sup>28)</sup> nur bei der Synthese des Dibromamins **23** in geringer Menge beobachtet, ein Hinweis auf die beträchtliche Stabilität dieser *N,N*-Dihalogenamine. Es ist jedoch aus der Verbindung **22** durch längere UV-Bestrahlung erhältlich; das Bromderivat **23** zersetzt sich im Sonnenlicht.

Setzt man in (10) statt des 3,4-Difluor- das 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol (**25**) ein, so wird kaum eine Änderung der Produktzusammensetzung beobachtet, auch unter diesen Bedingungen erfolgt rascher Austausch des C-gebundenen Chlors.

Führt man die Reaktion unter Eiskühlung durch, so lassen sich in Spuren die  $\alpha$ -Chlorimine **26** bzw. **27** NMR-spektroskopisch nachweisen.

### C. Umsetzungen mit Cyanurfluorid (**29**)

Shreeve et al. haben berichtet, daß sich ClF in Ausbeuten zwischen 10 und 90% an **29** unter Bildung von 1,3,5-Trichlorhexafluor-1,3,5-triazinan (**30**)<sup>30)</sup> addieren läßt<sup>31)</sup>. Bedeutung besitzt **30** als mildes Fluorierungsmittel in der Phosphor- und Schwefelchemie aufgrund der hohen Polarität der  $\overset{\delta-}{\text{N}}-\overset{\delta+}{\text{Cl}}$ -Bindung. Mit P-Cl- bzw. S-Cl-Derivaten reagiert **30** unter Cl<sub>2</sub>-Abspaltung und gleichzeitiger Fluoridübertragung (unter Rückbildung von **29**)<sup>31)</sup>.



Für präparative Zwecke läßt sich dieses „modifizierte ClF“ gemäß (13) in 87proz. Ausbeute darstellen. Die **30** entsprechende Bromverbindung wird nicht gebildet. Ursache dafür könnte die noch polarere  $\overset{\delta-}{\text{N}}-\overset{\delta+}{\text{Br}}$ -Bindung sein, die ein (13) entsprechendes Gleichgewicht auf die Seite der Ausgangsverbindungen verschiebt.

### D. NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Wegen der hohen Reaktivität bzw. Labilität der N-X-Bindung eignen sich IR- und Massenspektroskopie weniger als die NMR-Spektroskopie für die Identifizierung und Reinheitsprüfung der hier beschriebenen Verbindungen. Auch aus Gemischen lassen sich aus den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren sichere Zuordnungen treffen. In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen für die  $\alpha$ -CF-Signale von N-Halogenaminen, N,N-Dihalogenaminen und Diazenen aufgeführt. Bei den Aminen hängt die Verschiebung der  $\alpha$ -CF<sub>2</sub>-Gruppe in eindeutiger Weise von dem Stickstoffgebundenen Halogen ab. Der Ersatz des Chlors durch Brom führt zur Tieffeldverschiebung, für die Bromchloramine läßt sich die Lage des Signals aus dem arithmetischen Mittel der Werte der Dichlor- und Dibromderivate vorhersagen. Im Gegensatz zu den BrF<sub>3</sub><sup>32)</sup> bzw. ClF-Aminen<sup>33,34)</sup> R-CF<sub>2</sub>NFX (X = Cl, Br) zeigen die diastereotopen Fluoratome (**7**, **16**, **24**) der  $\alpha$ -CF<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarstellung zum chiralen Stickstoff nicht die erwartete AB-Struktur; rasche Inversion könnte dafür verantwortlich sein. Der Einfluß der  $\alpha$ -Substituenten auf die in Tab. 1 angegebenen chemischen Verschiebungen ist recht groß, die Änderungen der  $\beta$ -Substituenten (Vergleich R = F<sub>2</sub>SNCF<sub>2</sub>- mit R = CF<sub>3</sub>) hat kaum einen Einfluß, wie das Beispiel der Ethylderivate zeigt.

Aussagen über die Struktur der Imine lassen sich durch den Vergleich mit F<sub>2</sub>C=NF machen<sup>35)</sup>. Wegen der kleineren Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>FF</sub> wurde dem cis-ständigen C-gebundenen Fluor das Tieffeldsignal zugeordnet.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der  $\alpha$ -CF-Signale in *N*-Halogenimininen, *N,N*-Dihalogenamininen und Diazenen (10–30proz. Lösung in  $\text{CFCl}_3$ , Raumtemperatur)

	$\text{F}_2\text{SN}-$	$\text{F}_2\text{S(O)N}-$	$\text{F}_2\text{SNCF}_2-$	F	$\text{CF}_3$
$-\text{CF}=\text{NCl}$	-37.0 ( <b>5a</b> )	—	-41.8 ( <b>20</b> )	-61.3/-40.2 <sup>a)</sup>	-42.6 <sup>c)</sup>
$-\text{CF}=\text{NBr}$	—	—	-26.5 ( <b>21</b> )	-54.3/-31.3 <sup>b)</sup>	-26.9 <sup>e)</sup>
$-\text{CF}_2-\text{NCl}_2$	-66.0 ( <b>5b</b> )	-67.2 ( <b>14</b> )	-101.1 ( <b>22</b> )	-74.3 <sup>c)</sup>	-101.2 <sup>e)</sup>
$-\text{CF}_2\text{NBrCl}$	-63.7 ( <b>7</b> )	-65.0 ( <b>16</b> )	-96.1 ( <b>24</b> )	-72.5 <sup>c)</sup>	-96.3 <sup>c)</sup>
$-\text{CF}_2\text{NBr}_2$	-61.2 ( <b>6</b> )	-62.6 ( <b>15</b> )	-91.9 ( <b>23</b> )	-70.7 <sup>e)</sup>	-91.3 <sup>c)</sup>
$(\dots\text{CF}_2-\text{N}=\text{N})_2$	-68.6 ( <b>8</b> )	-67.8 ( <b>17</b> )	-112.4 ( <b>28</b> )	-75.7 <sup>e)</sup>	-112.2 <sup>c)</sup>

a) Lit.<sup>9)</sup>. — b) Lit.<sup>16)</sup>. — c) Daten aus Lit.<sup>11)</sup>.

Wie Tab. 1 zeigt, liegen die chemischen Verschiebungen der *N*-Chlor- und *N*-Bromimine im Bereich der Tieffeldsignale von  $\text{F}_2\text{C}=\text{NCl}$ <sup>5)</sup> bzw.  $\text{F}_2\text{C}=\text{NBr}$ <sup>16)</sup>. Diese Verbindungen liegen wahrscheinlich als *Z*-Isomere vor.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen  $\text{NC}-\text{NSF}_2$  (**1**)<sup>36,37)</sup>,  $\text{NC}-\text{NSOF}_2$  (**9**)<sup>25,38)</sup>, 3,4-Difluor- (**18**)<sup>28)</sup> und 3,4-Dichlor-1,2,5-thiadiazol (**25**)<sup>39)</sup>,  $\text{C}_3\text{N}_3\text{F}_3$  (**29**)<sup>40)</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt,  $\text{HgF}_2$  durch Fluorierung von  $\text{HgCl}_2$  erhalten. Die Umsetzungen wurden in sorgfältig getrockneten Monelzylindern (Hoke) oder Glasapparaturen durchgeführt. — IR: Perkin Elmer 180 bzw. 325, hochsiedende Flüssigkeiten als Kapillarfilm, flüchtige als Gase in 10-cm-Gasküvetten; als Fenstermaterialien dienten je nach Aggressivität der Substanzen  $\text{KBr}$ -,  $\text{NaCl}$ - oder  $\text{AgCl}$ -Platten. — <sup>19</sup>F-NMR: Bruker E 60 bzw. WP 80 SY, 10–30proz. Lösungen in  $\text{CFCl}_3$  (gleichzeitig Standard). — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WP 80 SY, 10–30proz. Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  als Solvens und Standard, die chemischen Verschiebungen sind auf TMS umgerechnet. — MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Finnigan MAT 8230 System, 70 eV. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

a) 1-(Chlorimino)-*N*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1-fluormethanamin (**5a**) und *N,N*-Dichlor-*N'*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1-difluormethandiamin (**5b**): In einem 150-ml-Monelzylinder mit Berstscheibe und Ventil werden 35,8 g  $\text{HgF}_2$  (0,15 mol) vorgelegt. Die Bombe wird evakuiert und i. Vak. werden bei  $-196^\circ\text{C}$  14,2 g  $\text{Cl}_2$  (0,20 mol) und 11,0 g **1** (0,10 mol) hinzukondensiert. Der Zylinder wird unter Rühren auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temp. 3 d belassen. (Wird der Zylinder unter sonst identischen Bedingungen auf Raumtemp. erwärmt, so entstehen in einer exothermen Reaktion nur die Spaltprodukte  $\text{CF}_3\text{NCl}_2$  (**2**),  $\text{CF}_3\text{NSF}_2$  (**3**) sowie  $\text{CINSF}_2$  (**4**). Die Identifizierung erfolgte aus IR- und NMR-Spekten: **2**<sup>11,14)</sup>, **3**<sup>41)</sup>, **4**<sup>22,42)</sup>). Die anschließende fraktionierende Kondensation ( $-10$ ,  $-60$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) ergibt 18,83 g **5b** (86%) als Inhalt der  $-10^\circ\text{C}$ -Falle. (**5a** ist in Spuren vorhanden: <sup>19</sup>F-NMR: SF  $\delta = 56,0$  (d,  $^4J = 14,2$  Hz), CF =  $-37,0$  (t)). **5b** ist eine gelbliche Flüssigkeit. Sie kann unter Normaldruck destilliert werden, löst sehr gut Halocarbonfett und ist kaum lichtempfindlich. Sdp. (Ber.)  $108^\circ\text{C}$ ; molare Verdampfungsenthalpie 40,8 kJ/mol, Trouton-Konstante 107,0 J/Grad · mol. — IR (Film): 1382 vs, 1160 m, 1135 w, 1110 w, 1092 w, 1030 w, 785 w, 757 s, 710  $\text{cm}^{-1}$  m. — <sup>19</sup>F-NMR:

SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 53.4 (t, <sup>4</sup>J = 15.1 Hz), CF<sub>2</sub> – 66.0 (t). – <sup>13</sup>C-NMR: CF<sub>2</sub>  $\delta$  = 120.5 (tt, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 268.7, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.2 Hz).

CCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (219.0) Ber. F 34.70 N 12.79 S 14.64 Gef. F 34.9 N 12.8 S 14.5

b) *N,N-Dibrom-N'-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanylid)-1,1-difluormethandiamin (6)*: 28.63 g HgF<sub>2</sub> (0.12 mol), 11.0 g **1** (0.10 mol) und 46.35 g Br<sub>2</sub> (0.29 mol) werden entsprechend a) 8 d bei 0°C umgesetzt. Die Fraktionierung i. Vak. (–10, –45, –196°C) ergibt 11.70 g **6** (38%) als hellbraune Flüssigkeit. Bei dem Versuch, die Dampfdruckkurve aufzunehmen, zersetzt sich **6** unter Bromabgabe. – IR (Film): 1358 vs, 1132 vs, 1105 vs, 1082 vs, 868 w, 816 m, 803 w, 745 s, 680 cm<sup>–1</sup> s. – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 53.6 (t, <sup>4</sup>J = 15.0 Hz), CF<sub>2</sub> – 61.2 (t). – MS (EI): *m/z* = 210, 208 (79%, M – FBr<sup>+</sup>), 134 (71, F<sub>2</sub>SNCF<sup>+</sup>), 110 (42, F<sub>2</sub>SNCN<sup>+</sup>), 70 (100, SF<sup>+</sup>). – MS (FI): *m/z* = 310, 308, 306 (2%, M<sup>+</sup>), 210, 208 (100, M – FBr<sup>+</sup>), 134 (36, F<sub>2</sub>SNCF<sup>+</sup>).

CB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S (307.9) Ber. C 3.90 F 24.68 N 9.10 Gef. C 4.04 F 23.7 N 8.98

c) *N-Brom-N-chlor-N'-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanylid)-1,1-difluormethandiamin (7)*: Entsprechend a) werden **1** (11.0 g, 0.10 mol), HgF<sub>2</sub> (33.40 g, 0.14 mol), Cl<sub>2</sub> (3.55 g, 0.05 mol) und Br<sub>2</sub> (41.56 g, 0.26 mol) 4 d bei 0°C umgesetzt. Das Produktgemisch enthält nach NMR-Integration neben 30% **7** 65% **6** und 5% **5b**; eine vollständige Trennung gelang nicht. – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 53.7 (t, <sup>4</sup>J = 15.0 Hz), CF<sub>2</sub> – 63.7 (t).

d) *Bis[(difluor- $\lambda^4$ -sulfanylid)amino]difluormethyl]diazin (8)*: Durch UV-Photolyse der reinen Substanzen **5b** bzw. **6** (2–4 g, Quarzgefäße, Bestrahlungsdauer bis zu 20 h) läßt sich **8** darstellen. Aus der klaren Flüssigkeit fällt auch nach mehrmaligem Umkondensieren ein nicht identifizierter Festkörper aus. Die Reinheit von **8** war >90%. – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 57.8 (t, <sup>4</sup>J = 14.0 Hz), CF<sub>2</sub> – 68.6 (t).

*N,N-Dichlor-N'-(difluoroxo- $\lambda^6$ -sulfanylid)-1,1-difluormethandiamin (14)*: 12.6 g **9** (0.10 mol), 50.11 g HgF<sub>2</sub> (0.21 mol) und 16.31 g Cl<sub>2</sub> (0.23 mol) werden nach a) 3 d bei 0°C umgesetzt. Die Fraktionierung (–10, –65, –196°C) ergibt 10.81 g **14** (46%), daneben entstehen die Spaltprodukte CF<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> und CINSO<sub>2</sub> in äquimolaren Mengen. **14** ist eine hellgelbe, thermisch stabile, lichtempfindliche Flüssigkeit, die sich gut in Halocarbonfett löst. Sdp. (Ber.) 95.4°C; molare Verdampfungsenthalpie 46.8 kJ/mol; Trouton-Konstante 126.9 J/Grad · mol. – IR (Gas): 1420 vs, 1413 vs, 1409 vs, 1358 w, 1257 m, 1241 m, 1238 s, 1194 s, 1166 vs, 949 w, 910 w, 832 sh, 821 vs, 721 w, 713 w, 706 w, 677 cm<sup>–1</sup> w. – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 49.0 (t, <sup>4</sup>J = 8.6 Hz), CF<sub>2</sub> – 67.2 (t). – <sup>13</sup>C-NMR: CF<sub>2</sub>  $\delta$  = 119.6 (t, <sup>1</sup>J(CF) = 266.1 Hz).

CCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OS (235.0) Ber. Cl 30.17 N 11.92 S 13.64 Gef. Cl 30.2 N 11.8 S 13.5

f) *N,N-Dibrom-N'-(difluoroxo- $\lambda^6$ -sulfanylid)-1,1-difluormethandiamin (15)*: 12.6 g **9** (0.10 mol), 28.63 g HgF<sub>2</sub> (0.12 mol) und 100.69 g Br<sub>2</sub> (0.63 mol) werden 2 d bei 0°C umgesetzt. Die Fraktionierung ergibt 12.96 g **15** (40%), daneben bilden sich die Spaltprodukte BrNSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und CF<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub>. Die rotbraune Flüssigkeit zersetzt sich bei dem Versuch, eine Dampfdruckkurve aufzunehmen. – IR (Film): 1438 vs, 1316 vs, 1204 m, 1139 vs, 1113 vs, 1082 vs, 923 s, 855 vs, 799 s, 771 m, 700 w, 679 w, 642 w, 587 w, 569 cm<sup>–1</sup> w. – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 48.6 (t, <sup>4</sup>J = 8.8 Hz), CF<sub>2</sub> – 62.6 (t). – <sup>13</sup>C-NMR: CF<sub>2</sub>  $\delta$  = 120.2 (tt, <sup>1</sup>J(CF) = 265.0, <sup>3</sup>J(CF) = 0.8 Hz).

CB<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OS (323.9) Ber. C 3.71 Br 49.34 N 8.65 S 9.90

Gef. C 3.97 Br 47.5 N 8.91 S 10.2

g) *N-Brom-N-chlor-N'-(difluoroxo- $\lambda^6$ -sulfanylid)-1,1-difluormethandiamin (16)*: Entsprechend a) werden **9** (12.6 g, 0.10 mol), HgF<sub>2</sub> (45.33 g, 0.19 mol), Br<sub>2</sub> (35.16 g, 0.22 mol) und Cl<sub>2</sub> (3.45 g, 0.050 mol) 2 d bei 0°C umgesetzt. Das Produktgemisch enthält nach NMR-Integration neben 53% **16** 14% **14** und 33% **15** (Gesamtausbeute 40–50%, daneben entstehen CF<sub>3</sub>NBr<sub>2</sub> und BrNSO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR: SF<sub>2</sub>  $\delta$  = 48.8 (t, <sup>4</sup>J = 8.7 Hz), CF<sub>2</sub> – 65.0 (t). – MS:

Mit geringer Intensität werden die Molekülpeaks von **16** und **15** beobachtet,  $\text{CF}_2\text{NS}(\text{O})\text{F}$  ( $m/z = 150$ ) ist Basispeak.

h) *Bis*[(difluoroxo- $\lambda^6$ -sulfanyliden)amino]difluormethyl]diazen (**17**): Durch Bestrahlung von **14** mit UV- oder von **15** mit Sonnenlicht entsteht **17** in  $\approx 80\%$  Ausb.; die Reinigung erfolgt durch fraktionierende Kondensation ( $-10$ ,  $-65$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). — IR (Gas): 1460 vs, 1438 sh, 1331 vs, 1278 m, 1207 m, 1171 s, 1130 m, 1096 s, 909 w, 870 s, 853 vs, 821 m, 782 w, 723 w,  $575\text{ cm}^{-1}$  w. —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{SF}_2$   $\delta = 50.1$  (t,  $^4J = 8.0$  Hz),  $\text{CF}_2 - 67.8$  (t). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\text{CF}_2$   $\delta = 117.5$  (t,  $^1J(\text{CF}) = 260.5$  Hz).

$\text{C}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (328.2) Ber. C 7.32 F 46.31 N 17.07 S 19.54  
Gef. C 6.98 F 47.5 N 17.1 S 19.2

i) 2-(Chlorimino)-*N*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1,2-trifluoethanamin (**20**) und *N,N*-Dichlor-*N'*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-ethandiamin (**22**): 6.11 g **18** (0.050 mol) werden mit 35.79 g  $\text{HgF}_2$  (0.15 mol) und 14.18 g  $\text{Cl}_2$  (0.20 mol) 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird fraktionierend kondensiert (0,  $-60$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). Das Gemisch in der  $-60^\circ\text{C}$ -Falle (10.97 g) enthält 12% **20** und 88% **22**. Auch durch wiederholtes Fraktionieren gelang die völlige Reindarstellung von **20** nicht. Die Daten für **22** stimmen mit den Literaturangaben völlig überein<sup>28)</sup>, im  $^{19}\text{F}$ -NMR für **20** ist  $\delta(\text{CF}) = -41.8$  zu korrigieren<sup>28)</sup>.

j) 2-(Bromimino)-*N*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1,2-trifluoethanamin (**21**) und *N,N*-Dibrom-*N'*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-ethandiamin (**23**): 9.77 g **18** (0.080 mol) werden mit 50.11 g  $\text{HgF}_2$  (0.21 mol) und 39.96 g  $\text{Br}_2$  (0.25 mol) bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird fraktionierend kondensiert (0,  $-40$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). Der Inhalt der  $-40^\circ\text{C}$ -Falle (22.04 g) enthält 75% **23**, 14% **21** und 10% **28**. Durch wiederholte Fraktionierung ( $-20$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ) kann lediglich **23** in reiner Form erhalten werden.

**21**:  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{SF}$   $\delta = 55.3$  (t, d,  $^4J = 18.0$ ,  $^5J = 3.0$  Hz),  $\text{CF}_2 - 70.8$  (t, d,  $^3J = 12.4$  Hz),  $\text{CF} - 26.5$  (tt). — IR (Film):  $\text{C}=\text{N}$   $1654\text{ cm}^{-1}$ .

**23**: Sdp. (Ber.)  $162.1^\circ\text{C}$ , molare Verdampfungsenthalpie  $52.6\text{ kJ/mol}$ , Trouton-Konstante  $120.8\text{ J/Grad} \cdot \text{mol}$ . — IR (Film): 1379 vs, 1288 s, 1264 m, 1245 sh, 1195 vs, 1012 s, 994 m, 756 s,  $692\text{ cm}^{-1}$  s. —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{SF}_2$   $\delta = 55.8$  (t, t,  $^4J = 19.6$ ,  $^5J = 3.7$  Hz),  $\text{SNCF}_2 - 74.5$  (t, t,  $^3J = 3.2$  Hz),  $\text{NCF}_2 - 91.9$  (tt). — MS (kalte Quelle, FI):  $m/z = 360$ , 358, 356 (14%,  $\text{M}^+$ ); 260, 258 (100,  $\text{M} - \text{BrF}^+$ ).

$\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{S}$  (357.9) Ber. Br 44.65 N 7.83 S 8.96 Gef. Br 44.50 N 7.91 S 8.88

k) *N*-Brom-*N*-chlor-*N'*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1,2,2-tetrafluor-1,2-ethandiamin (**24**): 6.11 g **18** (0.050 mol) werden mit 35.79 g  $\text{HgF}_2$  (0.15 mol), 15.98 g  $\text{Br}_2$  (0.10 mol) und 17.73 g  $\text{Cl}_2$  (0.25 mol) 2 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wird fraktionierend kondensiert (0,  $-60$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ). Der Inhalt der  $-60^\circ\text{C}$ -Falle (12.15 g) besteht nach NMR-Integration aus 46% **24**, 31% **23**, 12% **22** und 11% **20**. Eine vollständige Trennung gelang nicht. —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{SF}_2$   $\delta = 55.5$  (tt,  $^4J = 19.6$ ,  $^5J = 3.6$  Hz),  $\text{SNCF}_2 - 75.5$  (tt,  $^3J = 3.1$  Hz),  $\text{NCF}_2 - 96.1$ .

l) 2-Chlor-2-(chlorimino)-*N*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1-difluoethanamin (**26**) und 2-(Bromimino)-2-chlor-*N*-(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)-1,1-difluoethanamin (**27**): Werden die Umsetzungen i) bzw. j) unter Eiskühlung mit dem Dichlorderivat  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$  (**25**) durchgeführt, so werden in Spuren **26**<sup>28)</sup> bzw. **27** beobachtet.

**27**:  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{SF}$   $\delta = 55.8$  (t,  $^4J = 18.5$  Hz),  $\text{CF}_2 - 66.3$  (t).

m) *Bis*[2-[(difluor- $\lambda^4$ -sulfanyliden)amino]-1,1,2,2-tetrafluorethyl]diazen (**28**) entsteht aus **22** durch UV-Bestrahlung, aus **23** im Sonnenlicht bzw. durch Erhitzen auf  $160^\circ\text{C}$  in hohen

Ausbeuten. Die Daten von **28** stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Synthese von **28** aus **18** und  $\text{AgF}_2^{28)}$  ist dieser Methode vorzuziehen.

n) *1,3,5-Trichlor-2,2,4,4,6,6-hexafluor-1,3,5-triazinan* (**30**): 9.32 g **29** (0.069 mol) werden mit 35.31 g  $\text{HgF}_2$  (0.148 mol) und 21.27 g  $\text{Cl}_2$  (0.30 mol) 3 d bei Raumtemp. gerührt. Durch fraktionierende Kondensation (0, -40, -196°C) werden 17.91 g **30** (87%) in reiner Form erhalten. – IR: s. Lit.<sup>31)</sup>. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{CF}_2$   $\delta = -74.5$  (s). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 117.7$  (t, quint.,  $^1J(\text{CF}) = 262.3$ ,  $^3J(\text{CF}) = 3.8$  Hz).

- <sup>1)</sup> C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25**, 2016 (1960).
- <sup>2)</sup> W. J. Chambers, C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2337 (1962).
- <sup>3)</sup> E. I. du Pont de Nemours & Co. (Erf. F. W. Stacey), US-Pat. 3076843 (5. Feb. 1963) [*Chem. Abstr.* **59**, 2655 d (1963)].
- <sup>4)</sup> J. B. Hynes und T. E. Austin, *Inorg. Chem.* **5**, 488 (1966).
- <sup>5)</sup> D. E. Young, L. R. Anderson und W. B. Fox, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 395.
- <sup>6)</sup> R. A. De Marco und J. M. Shreeve, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 788.
- <sup>7)</sup> R. A. De Marco und J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **1**, 269 (1971/72).
- <sup>8)</sup> A. Waterfeld und R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 839.
- <sup>9)</sup> A. Waterfeld, W. Isenberg, R. Mews, W. Clegg und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **116**, 724 (1983).
- <sup>10)</sup> A. Waterfeld, M. Geisel und R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **21**, 58 (1982).
- <sup>11)</sup> M. Geisel, A. Waterfeld und R. Mews, *Chem. Ber.* **118**, 4459 (1985).
- <sup>12)</sup> S. C. Chang und D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **22**, 805 (1983).
- <sup>13)</sup> D. D. Des Marteau, B. A. O'Brien, Q.-C. Mir und Y. Y. Zheng, *J. Fluorine Chem.* **21**, 426 (1983).
- <sup>14)</sup> Y. Y. Zheng, Q.-C. Mir, B. A. O'Brien und D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **23**, 518 (1984).
- <sup>15)</sup> Y. Y. Zheng, C. W. Bauknight jr. und D. D. Des Marteau, *J. Org. Chem.* **49**, 3590 (1984).
- <sup>16)</sup> B. A. O'Brien, J. S. Thrasher, C. W. Bauknight jr., M. L. Robin und D. D. Des Marteau, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4266 (1984).
- <sup>17)</sup> A. V. Kirsanov, E. S. Leuchenko und A. Markovski in *Organic Sulfur Chemistry* (R. Kh. Freidlina und A. E. Skorova, ed.), S. 109 ff., Pergamon, Oxford 1981.
- <sup>18)</sup> A. Sekiya und D. D. Des Marteau, *J. Org. Chem.* **46**, 1277 (1981).
- <sup>19)</sup> B. A. O'Brien und D. D. Des Marteau, *J. Org. Chem.* **49**, 1467 (1984).
- <sup>20)</sup> W. Leidinger und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **115**, 2892 (1982).
- <sup>21)</sup> M. Geisel, Dissertation, Univ. Göttingen 1984.
- <sup>22)</sup> J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **5**, 1787 (1966).
- <sup>23)</sup> O. Glemser, R. Mews und S. P. v. Halasz, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 321 (1969).
- <sup>24)</sup> K. Seppelt und W. Sundermeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **26**, 65 (1971).
- <sup>25)</sup> C. Jäckh, A. Roland und W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **108**, 2580 (1975).
- <sup>26)</sup> M. Lustig und J. K. Ruff, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 531 (1967).
- <sup>27)</sup> L. M. Weinstock und P. J. Pollack, *Adv. Heterocycl. Chem.* **9**, 107 (1968).
- <sup>28)</sup> M. Geisel und R. Mews, *Chem. Ber.* **115**, 2135 (1982).
- <sup>29)</sup> J. Varwig, H. Steinbeißer, R. Mews und O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 813 (1974).
- <sup>30)</sup> G. C. Shaw, D. L. Seaton und E. R. Bissell, *J. Org. Chem.* **26**, 4765 (1961).
- <sup>31)</sup> R. L. Kirchmeier, G. H. Sprenger und J. M. Shreeve, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 699 (1975).
- <sup>32)</sup> S.-C. Chang und D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **22**, 805 (1983).
- <sup>33)</sup> R. F. Swindell, L. M. Zaborowski und J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **10**, 1635 (1971).
- <sup>34)</sup> A. Sekiya und D. D. Des Marteau, *Inorg. Chem.* **20**, 1 (1981).
- <sup>35)</sup> D. H. Dybvig, *Inorg. Chem.* **5**, 1795 (1966).
- <sup>36)</sup> W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **79**, 98 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 90 (1967).
- <sup>37)</sup> O. Glemser und U. Biermann, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 223 (1967).
- <sup>38)</sup> O. Glemser, U. Biermann und A. Hoff, *Z. Naturforsch., Teil B* **22**, 893 (1967).
- <sup>39)</sup> L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman und R. Tull, *J. Org. Chem.* **32**, 2832 (1967).
- <sup>40)</sup> C. W. Tullock und D. D. Coffman, *J. Org. Chem.* **25**, 2016 (1960).
- <sup>41)</sup> J. E. Griffiths und D. F. Sturman, *Spectrochim. Acta, Part A* **25**, 1355 (1969).
- <sup>42)</sup> O. Glemser, R. Mews und H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **102**, 1523 (1969).

[89/85]