

# N-Alkylschwefeltrifluorimid-Salze und N-Alkylschwefeltetrafluorimidide

Rainer Bartsch, Hartmut Henle <sup>\*)</sup>, Thomas Meier und Rüdiger Mews <sup>\*)\*)</sup>

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

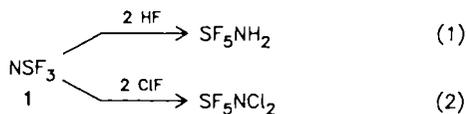
Eingegangen am 27. August 1987

Einige Synthesewege zu Schwefeltrifluorimidisalzen  $R-NSF_3^+A^-$  [ $A^- = AsF_6^-, Sb_2F_{11}^-, BF_4^-$ ;  $R = CH_3$  (**8**),  $C_2H_5$  (**12**),  $(CH_3)_2CH$  (**13**)] werden beschrieben und deren spektroskopische Eigenschaften diskutiert. Die Fluorid-Ionen-Addition an **8** und **12** liefert in hohen Ausbeuten die Schwefeltetrafluorimidide  $RNSF_4$  [ $R = CH_3$  (**14**),  $C_2H_5$  (**15**)].

## N-Alkylsulfur Trifluoride Imide Salts and N-Alkylsulfur Tetrafluoride Imides

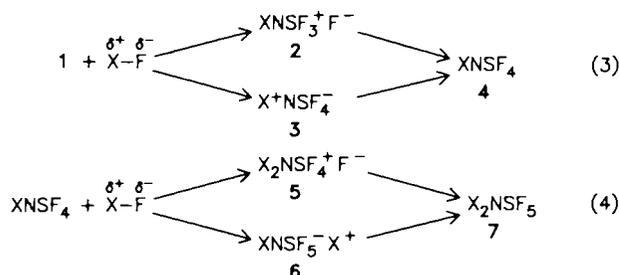
Some syntheses of sulfur trifluoride imide salts  $RNSF_3^+A^-$  [ $A^- = AsF_6^-, Sb_2F_{11}^-, BF_4^-$ ;  $R = CH_3$  (**8**),  $C_2H_5$  (**12**),  $(CH_3)_2CH$  (**13**)] are described, and their spectroscopic properties are discussed. Fluoride ion addition to **8** and **12** gives sulfur tetrafluoride imides  $RNSF_4$  [ $R = CH_3$  (**14**),  $C_2H_5$  (**15**)] in high yields.

Thiazyltrifluorid,  $NSF_3$ , ist für die Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie von außerordentlicher Wichtigkeit<sup>1)</sup>. Ausgehend von dieser Verbindung sind nahezu alle N-S(VI)-Derivate zugänglich. Seit langer Zeit ist bekannt, daß polare Agentien (wie z. B.  $HF$ <sup>2)</sup>,  $ClF$ <sup>3,4)</sup>) an die NS-Dreifachbindung unter Bildung von Pentafluorsulfanylaminen addiert werden können.



Auch bei Änderung der stöchiometrischen Verhältnisse in (1) und (2) konnten keine Zwischenstufen abgefangen werden<sup>4)</sup>. Aus den bisherigen experimentellen Befunden<sup>1)</sup> geht – ebenso wie aus den theoretischen<sup>5)</sup> und spektroskopischen Untersuchungen<sup>6)</sup> – hervor, daß die NS-Bindung sehr polar ist. Der Stickstoff trägt eine hohe negative Partialladung, der Schwefel eine positive. Primärschritt der obigen Reaktionen kann sowohl ein elektrophiler Angriff auf den Stickstoff als auch ein nucleophiler Angriff auf den Schwefel sein. Die Sättigung der NS-Dreifachbindung ist über die Zwischenstufen **2**, **3**, **5**, **6** möglich<sup>7)</sup>.

Nahezu alle in diesem Schema postulierten neutralen, kationischen und anionischen Zwischenstufen sind in der Zwi-



<sup>\*)</sup> Neue Adresse: E. Merck, Darmstadt, Frankfurter Straße 250, 6100 Darmstadt 1.

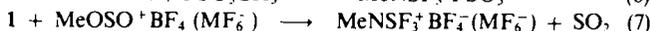
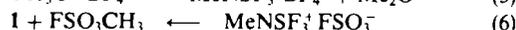
<sup>\*)\*)</sup> Neue Adresse: Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, NW 2, Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33.

schenzeit auf anderem Wege verifiziert worden, lediglich für das  $NSF_4^-$ -Ion gibt es keine konkreten Hinweise. Wählt man als  $X-F$   $HF$  bzw.  $ClF$ , so ist die Elektrophilie des entsprechenden Kations in **2** bzw. die Nucleophilie des Anions  $F^-$  zu hoch, um derartige Salze nachweisen zu können. Vermindert man die Elektrophilie durch Einführung von Substituenten  $X$  mit +I-Effekt (Alkylgruppen), ersetzt man  $F^-$  durch weniger nucleophile Anionen wie z. B.  $AsF_6^-$ , dann sind die zu **2** analogen Salze stabil<sup>8)</sup>. Über deren Synthese und Umsetzung zu Schwefeltetrafluorimididen berichten wir in dieser Arbeit.

## Ergebnisse und Diskussion

### A. Schwefeltrifluorimid-Salze

Für die Synthese von Schwefeltrifluorimid-Salzen  $RNSF_3^+A^-$  bieten sich als Reaktionspartner für  $NSF_3$  (**1**) Carbeniumsalze  $R^+A^-$  an. Stabile Carbenium-Ionen wie  $Ph_3C^+$  greifen **1** nicht an, Carbeniumsalze  $R^+MF_6^-$  ( $BF_4^-$ ) mit nicht stabilisierten kationischen Zentren sind nicht beständig. Sie lassen sich jedoch durch geeignete Donoren stabilisieren, z. B. in dem Meerweinsalz  $Me_3O^+BF_4^-$  durch Ether, in  $FSO_3CH_3$  („ $FSO_3^-CH_3^+$ “) durch Ausbildung einer kovalenten Bindung. Beide Substanzen sind als starke Methylierungsmittel bekannt, mit  $NSF_3$  reagieren sie jedoch nicht.  $Me_2O$  bzw.  $FSO_3^-$  sind stärkere Donoren als  $NSF_3$ :



Beispiele aus der metallorganischen<sup>9)</sup> und aus der Komplexchemie<sup>10)</sup> zeigen, daß  $NSF_3$   $SO_2$  als Ligand verdrängen kann. Alkyl-Kationen liegen solvensstabilisiert als Alkoxy-sulfinyl-Kationen vor<sup>11-13)</sup>, die Umsetzung (7) verläuft glatt in der angegebenen Richtung. Auch gegenüber Hauptgruppenelementen ist  $NSF_3$  ein wesentlich besserer Donor als  $SO_2$ <sup>14)</sup>.

Für die Synthese von Schwefeltrifluorimidisalzen gemäß (7), für die intermediäre Erzeugung von Alkoxy-sulfinyl-Kat-



Verbindungen  $R-C\equiv SF_3$  sollten einander sehr ähnlich sein. Beim Vergleich der neutralen  $R-C\equiv SF_3$ - mit den kationischen  $R-N\equiv SF_3^+$ -Spezies wird erwartet, daß sich die Geometrie der  $R-A\equiv SF_3$ -Gruppen nicht wesentlich unterscheidet. In dem Stickstoffsystem wird wegen der Einführung einer positiven Ladung eine Verkürzung der von dem Schwefelzentrum ausgehende Bindungen erwartet.

Tab. 1. NMR-Daten der N-Alkylschwefeltrifluorimid-Salze **8**, **12** und **13** (Lösungen in  $SO_2$ ,  $CFCl_3$  bzw. TMS als Standard,  $\delta$  [ppm])

	$\delta(SF_3)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(CH_2)$ $\delta(CH)$	$^4J(H-F)$ [Hz]	$^3J(HH)$ (Hz)	
<b>8a</b>	48.2	3.87		8.7		AsF $-61.34$ $^1J(AsF)$ 900 Hz
<b>8b</b>	47.8	3.73		8.7		BF $-147.1$
<b>8c</b>	49.35	3.45		8.92		SbF nicht beobachtet
<b>12a</b>	49.3	1.0	3.7 (CH <sub>2</sub> )	8.6	6.8	AsF $-62.3$ (br)
<b>12b</b>	48.83	1.05	3.6 (CH <sub>2</sub> )	8.5	6.7	BF $-146.35$
<b>13a</b>	49.8	1.57	4.55 (CH)	8.0	6.5	
$SF_3NSF_3^{20)}$	41.85					

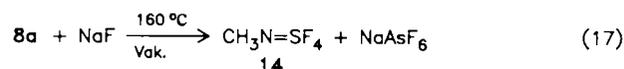
In der Literatur ist eingehend  $F_3C-C\equiv SF_3$  beschrieben<sup>21-24</sup>, Strukturuntersuchungen an dieser Substanz als Feststoff<sup>22</sup> und in der Gasphase<sup>23</sup> sind durchgeführt worden. Struktur und Bindungsverhältnisse scheinen in beiden Aggregatzuständen stark voneinander abzuweichen. Besonders bemerkenswert ist die Änderung des  $C-C-S$ -Winkels von  $155(3)^\circ$  (Gas) zu  $171.5(20)^\circ$  (Festkörper) und die damit einhergehende Verkürzung der  $S\equiv C$ - und  $SF$ -Bindungen.

Bisher ist es uns nicht gelungen, von  $RNSF_3^+$ -Salzen geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Rückschlüsse auf den Einfluß des stickstoffgebundenen Restes  $R^+$  auf das  $-NSF_3$ -Bindungssystem sind jedoch aus unseren Untersuchungen an kationischen  $NSF_3$ -Komplexen  $[M(NSF_3)_4](AsF_6)_2$ <sup>25</sup> möglich. In dem Mangan-Komplex liegt der  $M-N-S$ -Winkel bei  $161-162^\circ$ , die  $NS$ - bzw.  $SF$ -Abstände bei  $136-137$  bzw.  $150-151$  pm;  $\nu(SN)$  liegt in dem Mangankomplex bei  $1578$   $cm^{-1}$ . Steigt die Lewis-Acidität des Zentralatoms, so tritt eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen ein [ $\nu(SN) = 1610$   $cm^{-1}$  in dem entsprechenden Ni-Komplex]. In den mit den Alkyldiynschwefeltrifluoriden eher vergleichbaren  $Alk-NSF_3^+$ -Kationen ist  $\nu(SN)$  stark hypsochrom verschoben (in **8a**  $1788$   $cm^{-1}$ , in **12a**  $1770$   $cm^{-1}$ ). Normalkoordinatenanalysen und Kraftkonstantenrechnungen für das  $CH_3NSF_3^+$ -Kation sind durchgeführt worden<sup>26,27</sup>. Danach ist diese Verschiebung auf eine Verstärkung der  $NS$ -Bindung zurückzuführen, Koppelungseffekte tragen nur wenig bei. Diese Untersuchungen stehen in Einklang mit theoretischen Arbeiten über den Einfluß  $N$ -gebundener kationischer Zentren auf das  $-NSF_3$ -Bindungssystem<sup>5</sup>. Die  $C-N-S$ -Verknüpfung sollte nicht stark von der Linearität abweichen, für die  $N$ -Alkylverbindungen wird mit  $d(NS) \approx 135$  pm<sup>28</sup> der kürzeste bisher verifizierbare  $NS$ -Abstand erwartet. Wie sich sterische und elektronische Einflüsse vom  $N$ -gebundenen Substituenten auf Struktur und Bindungsverhältnisse bemerkbar machen, ist

noch ungeklärt [z. B. liegt  $\nu(SN)$  in  $SF_5NSF_3^+$  bei  $1600$   $cm^{-1}$ <sup>20</sup>). Großen Einfluß auf  $NS$ -Bindungslänge und wahrscheinlich auch  $R-N-S$ -Winkel scheinen schwefelgebundene Substituenten zu besitzen [z. B.  $\nu(SN)$  in  $MeNSF_2NMe_2^+$   $1460$ , in  $MeNSF_2C(CF_3)_3^+$   $1665$   $cm^{-1}$ <sup>17</sup>]. Die bisherigen präparativen und spektroskopischen Ergebnisse geben einen Einblick in die große Flexibilität der „ $N\equiv S$ -Dreifachbindung“, der Nachweis durch Strukturuntersuchungen muß noch erfolgen.

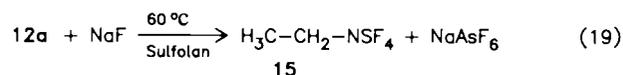
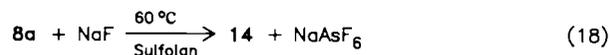
## B. Schwefeltetrafluorimidide

Wir haben bereits berichtet, daß sich  $N$ -Methylschwefeltetrafluorimid (**14**) durch trockenes Erhitzen von **8a** und NaF darstellen läßt<sup>8</sup>.



**14** bildet sich auf diesem Wege in 67proz. Ausbeute. Der Versuch, diese Methode auf das Ethylderivat zu übertragen, führte nicht zum Erfolg. Als flüchtige Reaktionsprodukte wurden nur Ethylen,  $SiF_4$  und **1** gefunden.

In homogener Phase sollte die Bildung von Schwefeltetrafluorimididen unter sehr viel mildereren Bedingungen erfolgen. Als besonders geeignet hat sich das Lösungsmittel Sulfolan erwiesen. Rührt man **8a** mit NaF bei  $60^\circ C$ , so läßt sich **14** in einer Ausbeute von über 90% isolieren, wenn das entstehende Produkt im Ölpumpenvakuum ständig aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.



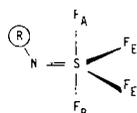
Unter diesen milden Reaktionsbedingungen werden auch bei Reaktion (19) nur in geringem Maße Nebenprodukte gebildet. Hauptverunreinigung ist  $C_2H_5NH-SF_5$ <sup>29</sup>, das durch Addition von HF an die  $NS$ -Doppelbindung von **15** gebildet wird. HF stammt aus der Zersetzung des Kations **12a** [vgl. Gl. (16)]. Nach mehrmaligem fraktionierendem Kondensieren erhält man reines **15** als farblose Flüssigkeit, Sdp.  $59^\circ C$ . Schwefeltetrafluorimidide sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit stabil, Wasser hydrolysiert die Verbindungen jedoch rasch zu  $RNSOF_2$  und  $RNHSF_5$ .

In den IR-Spektren zeigen **14** und **15** charakteristische starke Banden im Bereich der  $S=N$ -( $1313/1307$  bzw.  $1301$   $cm^{-1}$ ) und  $SF$ -Valenzschwingungen ( $852/815$  bzw.  $852/810$   $cm^{-1}$ ).

In den Schwefeltetrafluorimididen ist der zentrale Schwefel pentakoordiniert, daraus resultiert eine interessante Stereochemie. Strukturbestimmungen an **14**<sup>30</sup> und  $FNSF_4$ <sup>31</sup> zeigen, daß die Iminogruppe – wie von der Theorie her erwartet<sup>32</sup> – eine der äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide einnimmt; der stickstoffgebundene Rest ist axial angeordnet. Daraus resultieren zwei stark unterschiedlich gebundene axiale Fluorsubstituenten. NMR-Un-

tersuchungen oberhalb von Raumtemperaturen zeigen Äquivalenz aller schwefelgebundener Fluoratome, erklärbar durch Austausch nach dem Berry-Mechanismus. Die Koaleszenztemperatur ist bei den pentakoordinierten Verbindungen  $R=SR_4$  außer von sterischen Faktoren stark abhängig von der Elektronendichte in der äquatorialen Ebene. Mit steigender Elektronendichte wird eine Aufweitung des  $F_{eq}-S-F_{eq}$ -Winkels zur Erreichung des quadratisch-pyramidalen Übergangszustands erschwert<sup>30,33</sup>.

Tab. 2.  $^{19}F$ -NMR-Daten von Schwefeltetrafluorimidinen,  $OSF_4$  und  $H_2C=SF_4$



R =	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> <sup>34)</sup>	F <sup>35)</sup>	O= <sup>36)</sup>	CH <sub>2</sub> = <sup>37)</sup>
F <sub>A</sub>	76.30	76.49	98.5	13.2		(53.6)
F <sub>B</sub>	73.86	75.05	77.2	45.0	{91}	
F <sub>F</sub>	68.25	69.21	66.7	52.7		59.0
<sup>2</sup> J <sub>AB</sub> (Hz)	29.3	30.1	31.2	10.7		
<sup>2</sup> J <sub>AE<sub>2</sub></sub>	194.0	194.8	210.6	104.0		(154.4)
<sup>2</sup> J <sub>BE<sub>2</sub></sub>	201	200.6	208.0	213.9		
Koaleszenztemperatur (°C)	-30	+20	-65	> +100	< 150	> +100

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn W. Zolke für die Aufnahme und Simulation der NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Festkörpern und das Herstellen von IR-Verreibungen erfolgten in einer Trockenbox unter Stickstoff. Für Druckreaktionen wurden spezielle druckfeste Schlenck-Apparaturen<sup>38)</sup> oder einfache Glasbomben mit Teflonventilen benutzt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen AsF<sub>3</sub><sup>39)</sup>, SbF<sub>5</sub><sup>40)</sup>, CH<sub>3</sub>F<sup>41)</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F<sup>41)</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHF<sup>42)</sup>, NSF<sub>3</sub><sup>43)</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift.

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 180 bzw. 325 (Festkörper als Nujol bzw. Kel-F-Verreibungen, flüchtige Verbindungen als Gase in 10-cm-Küvetten, NaCl- bzw. KBr-Fenster). — NMR: Bruker WP 80 SY bzw. AM 250 (SO<sub>2</sub>-Lösungen bzw. Reinstanz; CFCl<sub>3</sub>, TMS als Standard). — Massenspektren: Varian MAT CH-5 bzw. Finnigan System 8239. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Schwefeltrifluorimid-Salzen

**Methode A** [Gl. (8)]: In einer Trockenbox werden ca. 40 mmol AgAsF<sub>6</sub> (15 g, 50.5 mmol) bzw. AgBF<sub>4</sub> (10.0 g, 51 mmol) in einen Schenkel der druckfesten Schlenck-Apparatur gefüllt. Danach kondensiert man in den gleichen Schenkel in leichtem Überschuß äquimolare Mengen NSF<sub>3</sub> (1) und Alkylbromid sowie 20 ml SO<sub>2</sub> als

Lösungsmittel bei -196°C. Anschließend wird das Gemisch auf Raumtemp. gebracht und 12 h gerührt. Ausgefallenes AgBr wird über die eingebaute Fritte abfiltriert und mehrere Male in der angegebenen Weise gewaschen<sup>38)</sup>. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte verbleiben die (Alkylimino)schwefeltrifluorid-Salze als Rohprodukt in 95proz. Ausb.

**Methode B** [Gl. (10), (11)]: In eine 300-ml-Steckfalle mit Teflonventil werden bei -196°C äquimolare Mengen NSF<sub>3</sub> (1) und AsF<sub>5</sub> bzw. BF<sub>3</sub> kondensiert. Der Inhalt der Falle wird langsam auf -70°C gebracht und 2 h bei dieser Temp. belassen, um die Bildung der Addukte zu ermöglichen. Überschüssige Lewis-Säure oder flüchtige Verunreinigungen können bei dieser Temp. i. Vak. entfernt werden. Zu den Addukten werden bei -196°C 20 ml SO<sub>2</sub> und die Alkylfluoride RF (10–20proz. Überschuß) kondensiert. Über Nacht wird unter Rühren auf Raumtemp. (R = CH<sub>3</sub>) bzw. -10°C (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) erwärmt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte i. Vak. verbleiben die reinen RNSF<sub>3</sub><sup>+</sup>-Salze als farblose Festkörper.

**Methode C** [Gl. (12), (13)]: Äquimolare Mengen RF, NSF<sub>3</sub> (1) und AsF<sub>5</sub> bzw. BF<sub>3</sub> (≈ 10 mmol) werden bei -196°C mit 5–10 ml SO<sub>2</sub> in eine druckfeste Glasbombe kondensiert. Innerhalb von 8 h wird auf die gewünschte Endtemperatur erwärmt [-30°C bei R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, -10°C bei R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und Raumtemp. bei R = CH<sub>3</sub>]. Nach Absaugen der flüchtigen Produkte bei den genannten Temperaturen verbleiben die Salze **8**, **12** und **13** in nahezu quantitativer Ausb. als farblos-hellgelbe Festkörper. Für die Synthese von **8**, **12** und **13** ist Methode C der günstigste Weg, die Ansätze lassen sich problemlos auf das 10fache vergrößern.

**N-Methylschwefeltrifluorimid-hexafluoroarsenat (8a)**: Schmp. 190°C. — Die von uns aufgenommenen IR- und Ra-Spektren von **8a** und **8b** wurden publiziert<sup>27)</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.87 (q), <sup>4</sup>J(H-F) 8.7 Hz. — <sup>19</sup>F-NMR: δ(SF) = 48.22 (q), δ(AsF) = -61.34, <sup>1</sup>J(AsF) = 900 Hz.

CH<sub>3</sub>AsF<sub>9</sub>NS (307.0)

Ber. C 3.91 H 0.98 As 24.40 F 55.69 N 4.56 S 10.44

Gef. C 3.90 H 1.07 As 24.64 F 55.50 N 4.44 S 10.51

**N-Methylschwefeltrifluorimid-tetrafluoroborat (8b)**: Schmp. 116°C (sublimierbar). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.73 (q), <sup>4</sup>J(H-F) = 8.7 Hz. — <sup>19</sup>F-NMR: δ(SF) = 47.80 (q), δ(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) = -147.10 (s, br.)

CH<sub>3</sub>BF<sub>7</sub>NS (204.9) Ber. N 6.84 S 15.65

Gef. N 6.86 S 15.43

**N-Methylschwefeltrifluorimid-undecafluorodiantimonat (8c)**: In einer Schlenck-Apparatur werden zu 4.11 g (20.0 mmol) **8b** 13.88 g (64.0 mmol) SbF<sub>5</sub> und 10 ml SO<sub>2</sub>ClF kondensiert. Anschließend wird 14 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen der flüchtigen Produkte im Hochvak. werden erneut 10 ml SO<sub>2</sub>ClF hineingegeben, und es wird auf 40°C erwärmt. Nach Kühlen auf 0°C werden die flüchtigen Produkte weitgehend abgesaugt, die zurückbleibenden Kristalle abfiltriert und aus SO<sub>2</sub> nochmals umkristallisiert. Ausb. etwa 5.5 g (≈ 50%) farbloses **8c**, Schmp. 83°C. — IR (Nujol, Kel-F-Verreibung): 1787 cm<sup>-1</sup> s, b (ν<sub>SN</sub>), 960 s (ν<sub>SF</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.45 (q), <sup>4</sup>J(HF) = 8.9 Hz. — <sup>19</sup>F-NMR: δ(SF) = 49.35, δ(SbF) nicht beobachtet.

CH<sub>3</sub>F<sub>14</sub>NSSb<sub>2</sub> (570.6)

Ber. C 2.11 H 0.53 F 46.62 S 5.62 Sb 42.69

Gef. C 2.09 H 0.54 F 45.4 S 5.53 Sb 44.2

**N-Ethylschwefeltrifluorimid-hexafluoroarsenat (12a)** wird nach Methode C als farbloser Festkörper, Schmp. 105°C, dargestellt. — IR (Verreibung): 3030 cm<sup>-1</sup> m, 1920 w, 1770 s, 1470 m, 1445 s, 1400 m, 950 s, 925 s, 710 s, 505 m, 430 m. — <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) =

1.0 (t),  $\delta(\text{CH}_2) = 3.7$  (q,q),  $^3J(\text{HH}) = 6.8$  Hz. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{SF}) = 49.32$  (t),  $^4J(\text{HF}) = 8.60$  Hz,  $\delta(\text{AsF}) = -62.52$  (1:1:1:1 q).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{AsF}_9\text{NS}$  (321.1)

Ber. C 7.48 H 1.57 As 23.3 F 53.26 N 4.36 S 9.99

Gef. C 7.73 H 1.62 As 23.4 F 53.3 N 4.26 S 9.93

N-Ethylschwefeltrifluorimid-tetrafluoroborat (**12b**) wird nach Methode B oder C als farbloser, sublimierbarer Festkörper dargestellt, Schmp. 88 °C. — IR (Verreibung): 3010  $\text{cm}^{-1}$  s, 2820 m, 1758 s, 1569 m, 1450 s, 1392 w, 1340 m, 1065 s, 920 s, 762 s, 678 m, 659 m, 607 s, 576 s, 520 m, 508 m, 437 m. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) = 1.05$  (t),  $\delta(\text{CH}_2) = 3.60$  (q,q),  $^3J(\text{HH}) = 6.70$  Hz. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{SF}) = 48.83$  (t),  $^4J(\text{HF}) = 8.50$  Hz,  $\delta(\text{BF}_4^-) = -146.35$ .

$\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_7\text{NS}$  (219.0)

Ber. C 10.97 H 2.30 B 4.94 F 60.74 N 6.40 S 14.65

Gef. C 11.3 H 2.31 B 4.79 F 60.8 N 6.30 S 14.8

N-Isopropylschwefeltrifluorimid-hexafluoroarsenat (**13a**): Nach Methode C wird in quantitativer Ausb. **13a** als hellgelber Festkörper erhalten, wenn die Reaktionstemp.  $-30$  °C nicht überschreitet. Bei höheren Temperaturen erfolgt Dunkelfärbung. **13a** zersetzt sich rasch bei Raumtemp., IR-Spektren und Analysendaten konnten nicht erhalten werden. Die NMR-Spektren zeigen keine Nebenprodukte. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) = 1.57$  (d),  $\delta(\text{CH}) = 4.55$  (sept, d),  $^3J(\text{HH}) = 6.5$ ,  $^4J(\text{HF}) = 8.0$  Hz. —  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta(\text{SF}_3) = 49.83$  (d),  $\delta(\text{AsF}_6^-) = -60$  (s, br.).

N-Methylschwefeltetrafluorimid (**14**): In einer Glasbombe mit Teflonventil werden 12.18 g (39.7 mmol) **8a** und 5.0 g (119 mmol) NaF vermisch und unter Feuchtigkeitsausschluss ca. 40 ml Sulfolan hinzugegeben. Unter ständigem Rühren erwärmt man das Reaktionsgemisch i. Vak. langsam auf 60 °C und fängt die während der Reaktion entstehenden flüchtigen Produkte in einer mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Falle auf. Nach ca. 6 h ist die Reaktion beendet. Durch mehrmaliges fraktionierendes Kondensieren ( $-90$ ,  $-120$ ,  $-196$  °C) bei  $10^{-2}$  mbar erhält man in der  $-120$  °C-Falle 5.03 g reines **14**, Ausb. 92.5%, Sdp. 21.8 °C. — IR (Gas): 3007  $\text{cm}^{-1}$  w, 2970 m, 2914 w, 2849 w, 1474 w, 1463 w, 1313/1306 vs, 950 vs, 853 vs, 817 vs, 714 s, 621 m, 559 m, 513 s. —  $^1\text{H-}$  und  $^{19}\text{F-NMR}$  s. Lit.<sup>30</sup>. —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.19$  (d,t,t),  $^3J(\text{F}_{\text{C}_2-\text{C}}) = 3.1$ ,  $^3J(\text{F}_{\text{B}-\text{C}}) = 10.9$ ,  $^3J(\text{F}_{\text{A}-\text{C}}) = 24.2$  Hz. — MS (EI)  $m/z$  (%) = 137 (42,  $\text{M}^+$ ), 136 (3,  $\text{M} - \text{H}^+$ ), 118 (26,  $\text{M} - \text{F}^+$ ), 108 (1,  $\text{SF}_4^+$ ), 98 (2,  $\text{CH}_2\text{NSF}_2^+$ ), 89 (100,  $\text{SF}_3^+$ ), 80 (1,  $\text{CH}_3\text{NSF}^+$ ), 70 (8.5,  $\text{SF}_2^+$ ), 51 (3.5,  $\text{SF}^+$ ), 46 (1,  $\text{NS}^+$ ), 32 (1.5,  $\text{S}^+$ ), 29 (2,  $\text{CH}_3\text{N}^+$ ), 28 (32,  $\text{CH}_2\text{N}^+$ ), 27 (2,  $\text{CHN}^+$ ), 14 (2.5,  $\text{CH}_2^+$ ).

N-Ethylschwefeltetrafluorimid (**15**): Wie bei **14** beschrieben, werden 13.78 g (42.9 mmol) **12a** und 5 g (119 mmol) NaF erwärmt, die Fraktionierung ( $-50$ ,  $-80$ ,  $-196$  °C) i. Vak. liefert 3.82 g **15** (56.4%) als Inhalt der  $-80$  °C-Falle. Die farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüss. siedet bei 59 °C. — IR (Gas): 2997  $\text{cm}^{-1}$  m, 2957 w, 2925 w, 2898 w, 1477 sh, 1456 m, 1395 sh, 1382 m, 1359 w, 1301 s, 1276 m, 1271 sh, 1136 vw, 1094 vw, 1066 vw, 1009 m, 949 vw, 932 vw, 925 vw, 886 s, 852 s, 810 vs, 726 sh, 710 m, 659 vw, 616 w, 568 sh, 547 m, 500 w. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $-50$  °C):  $\delta(\text{CH}_3) = 0.93$  (d,t),  $\delta(\text{CH}_2) = 3.07$  (d,t,q),  $^3J(\text{H-H}) = 7.3$ ,  $^4J(\text{CH}_2-\text{F}_A) = 1.1$ ,  $^4J(\text{CH}_2-\text{F}_C) = 6.0$ ,  $^5J(\text{CH}_2-\text{F}_A) = 1.3$  Hz. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $-50$  °C):  $\delta(\text{F}_A) = 76.49$ ,  $\delta(\text{F}_B) = 75.05$ ,  $\delta(\text{F}_C) = 69.21$ ,  $^2J(\text{F}_A-\text{F}_B) = 30.1$ ,  $^2J(\text{F}_A-\text{F}_C) = 194.8$ ,  $^2J(\text{F}_B-\text{F}_C) = 200.6$  Hz. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-50$  °C)/H-entkoppelt:  $\delta(\text{CH}_2) = 43.53$  (t,d,d),  $\delta(\text{CH}_3) = 15.57$  (t),  $^3J(\text{CH}_2-\text{F}_A) = 22.9$ ,  $^3J(\text{CH}_2-\text{F}_B) = 9.1$ ,  $^3J(\text{CH}_2-\text{F}_C) = 2.9$ ,  $^4J(\text{CH}_2-\text{F}_C) = 2.8$  Hz. — MS (EI):  $m/z$  (%) = 156 (5,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHSF}_2^+$ )\*, 151 (11,  $\text{M}^+$ ) ... 136 (100,  $\text{M} - \text{CH}_3^+$ ), 114 (14,  $\text{H}_2\text{CNSO}_2^+$ )\* (\* durch Hydrolyse im Einlaßsystem des Spektrometers).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}_4\text{NS}$  (151.1) Ber. C 15.90 H 3.33 F 50.28

Gef. C 16.2 H 3.25 F 49.6

CAS-Registry-Nummern

1: 15930-75-3 / **8a**: 66901-77-7 / **8b**: 66901-48-2 / **8c**: 111319-27-8 / **10**: 91191-24-1 / **11b**: 12228-09-0 / **12a**: 111209-60-0 / **12b**: 111209-63-3 / **13a**: 111209-62-2 / **14**: 66901-49-3 / **15**: 111209-64-4 / MeF: 593-53-3 / EtF: 353-36-6 / *i*-PropF: 420-26-8 / MeBr: 74-83-9 / AsF<sub>5</sub>: 7784-36-3 / AgAsF<sub>6</sub>: 12005-82-2 / BF<sub>3</sub>: 7637-07-2 / SbF<sub>5</sub>: 7783-70-2 / SO<sub>2</sub>: 7446-09-5 / F<sub>5</sub>As · NSF<sub>3</sub>: 34773-89-2

- 1) O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* **92** (1980) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 883.
- 2) A. F. Clifford, L. C. Duncan, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 692.
- 3) A. F. Clifford, G. R. Zeilenga, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 979.
- 4) Bei der Umsetzung mit ClF konnte in geringen Mengen das Dimere von ClNSF<sub>4</sub> isoliert werden: A. Waterfeld, R. Mews, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1017; H. Oberhammer, A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 415.
- 5) C. Zirz, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 26.
- 6) D. B. Beach, W. L. Jolly, R. Mews, A. Waterfeld, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4080.
- 7) Vgl. R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **19** (1976) 185.
- 8) Über die Synthese von  $\text{CH}_3\text{NSF}_4^+\text{AsF}_6^-$  und  $\text{CH}_3\text{NSF}_4$  haben wir in einer Kurzmitteilung vor längerer Zeit berichtet: R. Mews, *Angew. Chem.* **90** (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 530.
- 9) R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* **87** (1975) 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 186.
- 10) R. Mews, *Chem. Commun.* **1979**, 278.
- 11) P. E. Peterson, R. Brockington, D. W. Vidrine, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 2660; vgl. G. A. Olah, D. J. Donovan, H. C. Lin, *ibid.* **98** (1976) 2661.
- 12) R. J. Gillespie, F. G. Riddell, D. R. Slim, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8069.
- 13) G. A. Olah, P. Schilling, M. J. Bollinger, J. Nishimura, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2221.
- 14) R. Hoppenheit, R. Mews et al., in Vorbereitung; R. Hoppenheit, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1984.
- 15) O. Glemser, W. Koch, *An. Asoc. Quim. Argentina* **59** (1971) 143.
- 16) A. Müller, O. Glemser, K. Scherf, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3568.
- 17) A. Waterfeld, *Diplomarbeit*, Univ. Göttingen, 1977; vgl. H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews, *Angew. Chem.* **96** (1984) 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 507.
- 18) H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **307** (1961) 328.
- 19) H. C. Braeuer, *Diplomarbeit*, Univ. Göttingen, 1977.
- 20) A. Waterfeld, R. Mews, *Angew. Chem.* **94** (1982) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 354; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 827.
- 21) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 150.
- 22) B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E. M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 980.
- 23) D. Christen, H. G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatte, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4009.
- 24) T. Grelbig, B. Pötter, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **120** (1987) 815.
- 25) B. Buss, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 61.
- 26) F.-M. Schnepel, R. Mews, O. Glemser, *J. Mol. Struct.* **60** (1980) 89.
- 27) F.-M. Schnepel, O. Glemser, *Spectrochim. Acta, Part A*, **37** (1981) 257.
- 28) F.-M. Schnepel, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1979.
- 29) Th. Meier, *Diplomarbeit*, Univ. Göttingen, 1984.
- 30) H. Günther, H. Oberhammer, R. Mews, J. Stahl, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1872.
- 31) D. D. Des Marteau, H. Eysel, H. Günther, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 1607.
- 32) R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London 1972.
- 33) K. Christe, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 296.
- 34) J. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* **92** (1980) 393; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 408.
- 35) D. D. Des Marteau, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 643.

- <sup>36)</sup> F. B. Dudley, J. N. Shoolery, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 568; vgl. K. Seppelt, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 34.
- <sup>37)</sup> G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **90** (1978) 547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 516; G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 645.
- <sup>38)</sup> G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.
- <sup>39)</sup> O. Ruff, W. Menzel, H. Plant, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **206** (1932) 61.
- <sup>40)</sup> Dargestellt aus  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{F}_2$ , N. Bartlett, Privatmitteilung.
- <sup>41)</sup> W. F. Edgell, L. Parts, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4899.
- <sup>42)</sup> P. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 5403; abweichend von der Literaturvorschrift wurde 40proz. Flußsäure und konz. Schwefelsäure im Gemisch 1:1 benutzt.
- <sup>43)</sup> R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 12.

[233/87]