

Tab. 1. Verschiebungen und ausgewählte Kopplungskonstanten von NSF₃ (**1**) und einigen Derivaten

	δ_{SF} (ppm)	δ_{CF} (ppm)	δ_{CF_3} (ppm)	δ_{CH_3} (ppm)	$^3J(\text{SF-CF})$ (Hz)	$^4J(\text{SF-CF}_3)$ (Hz)	$^4J(\text{SF-CH}_3)$ (Hz)
NSF ₃ ¹⁰¹ (1)	67.8	—	—	—	—	—	—
NSF ₂ C ₂ F ₅ (4c)	87.35	-105.76	-81.7	—	3.5	6.5	—
NSF ₂ CF(CF ₃) ₂ ³¹ (4a)	99.06	-156.8	-74.39	—	9.2	9.2	—
NSF ₂ C(CF ₃) ₃ ⁴¹ (4b)	114.06	—	-62.95	—	—	11.25	—
NSF ₂ N(CH ₃) ₂ ¹¹	72.3	—	—	3.1	—	—	1.7
NSFN(CH ₃) ₂ C ₂ F ₅ (11a)	68.6	-107.5 (CF _A) -109.8 (CF _B)	-79.7	3.06	1.5 (SF-CF _A) 1.5 (SF-CF _B)	6.2	2.0
NSFN(CH ₃) ₂ CF(CF ₃) ₂ (11b)	78.2	-158.2	-70.6 (CF _{3a}) -71.3 (CF _{3b})	2.44	10.5	14.6 (SF-CF _{3a}) 6.25 (SF-CF _{3b})	1.98

S-(Perfluorethyl)thiazylidfluorid (**4c**): 5.0 g (50 mmol) Tetrafluoräthylen und 10.3 g (100 mmol) **1** werden wie bei **4a** innerhalb von 24 h bei 60 °C umgesetzt. Durch mehrmaliges fraktionierendes Kondensieren (-90, -110, -196 °C) erhält man 3.0 g **4c** (30%). — IR (Gas): 1505 cm⁻¹ w, 1475 m (ν_{SN}), 1340 m, 1255 vs, 1235 vs, 1220 s, 1150 s, 980 m, 808 vw, 752 s, 720 vs, 645 w, 500 m. — ¹⁹F-NMR: δ(SF₂) 87.35 (br., nicht aufgelöst), δ(CF₂) -105.76 (t, q), δ(CF₃) -81.7 (t, t); ³J(SF₂-CF₂) = 3.5, ⁴J(SF₂-CF₃) = 6.5, ³J(CF₂-CF₃) = 1.5 Hz. — MS (EI): m/z (%) = {302 (1.4)}, 184 (2.3, M - F⁺), 151 (2, C₂F₃S⁺), 135 (3), 134 (17, M - CF₃⁺), 119 (93, C₂F₃⁺), ... 69 (100, CF₃⁺).

C₂F₇NS (203.1) Ber. C 11.83 F 65.49 Gef. C 11.52 F 64.9

S-(Dimethylamino)-*S*-(perfluorethyl)thiazylfluorid (**11a**): In eine Glasbombe mit Teflonventil und Magnetrührstab werden bei -196 °C 3.0 g (14.8 mmol) **4c** und 1.7 g (14.8 mmol) **9** kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 72 h in einem Kühlbad von -30 °C auf Raumtemp. gebracht. Die fraktionierende Kondensation (-40, -196 °C) ergibt 2.4 g **11a** (99% Ausb.). — IR (kap. Film): 2980 cm⁻¹ w, 1480 m, 1455 m, 1430 s, 1410 s, 1345 sh, 1328 s, 1268 m, 1233 vs, 1210 vs, 1170 s, 1130 vs, 1105 sh, 1060 w, 982 s, 950 vs, 758 m, 710 s, 653 s, 632 s, 592 vw, 545 vw, 510 s, 460 w, 430 w. — ¹H-NMR: δ(CH₃) 3.06. — ¹⁹F-NMR (¹H-entkoppelt): δ(SF) 68.6 (q, t), δ(CF₃) -79.7 (t, d), δ(CF_A) -107.52 (d d q), δ(CF_B) -109.82 (d d q); ³J(SF-CF_A) = 1.5, ³J(SF-CF_B) = 1.5, ⁴J(SF-CF₃) = 6.2, ³J(CF_A-CF₃) = 1.2, ³J(CF_B-CF₃) = 1.3, ²J(CF_A-CF_B) = 245.2, ⁴J(SF-CH) = 2.0 Hz.

C₄H₆F₆N₂S (228.2) Ber. C 21.07 H 2.66 F 49.99
Gef. C 21.0 H 2.75 F 50.2

S-(Dimethylamino)-*S*-(perfluorisopropyl)thiazylfluorid (**11b**): Analog der Darstellung von **11a** werden 10.0 g (40 mmol) **4a** mit 4.7 g (40 mmol) **9** umgesetzt. Die fraktionierende Kondensation (-30/-196 °C) ergibt 10.0 g **11b** (90% Ausb.), Schmp. 30 °C. — IR (Nujol, Kel-F-Verreibung): 2930 cm⁻¹ vw, 1485 w, 1455 m, 1430 s, 1412 s, 1285 s, 1265 s, 1230 s, 1165 m, 1123 s, 1060 vw, 965 s, 925 m, 755 vw, 720 sh, 700 s, 650 s, 613 m, 540 vw, 513 m, 465 w, 430 w. — ¹H-NMR: δ(CH₃) 2.44. — ¹⁹F-NMR (¹H-entkoppelt): δ(SF) 78.2 (d q q), δ(CF) -158.2 (d q q), δ(CF_{3a}) -70.61 (m), δ(CF_{3b}) -71.32 (m); ⁶J(CH₃-CF_{3a}) = 0.40, ⁶J(CH₃-CF_{3b}) = 0.13, ⁵J(CH₃-CF) = 1.32, ⁴J(CH₃-SF) = 1.98, ⁴J(CF_{3a}-SF) = 14.6, ⁴J(CF_{3b}-SF) = 6.25, ³J(CF_{3a}-CF) = 7.1, ³J(CF_{3b}-CF) = 8.2, ⁴J(CF_{3a}-CF_{3b}) = 8.6, ³J(CF-SF) = 10.5 Hz. — MS (EI): m/z (%) = 278 (2, M⁺), 182 (2), 169 (6, C₃F₇⁺), 150 (22, C₃F₆⁺), ... 42 (100, C₂H₄N⁺). — (FI): 278 (54, M⁺), 90 (100, C₂H₂N₂S⁺).

C₅H₈F₈N₂S (278.1) Ber. C 21.59 H 2.16 S 11.51
Gef. C 21.80 H 2.16 S 11.42

S-(Perfluorisopropyl)-*N*-(trimethylstannyl)schwefeloxid-fluoridimid (**15a**): In einem 250-ml-2-Hals-Kolben werden 9.237 g (26.9 mmol) **12** vorgelegt, 100 ml Ether und 6.8 g (26.9 mmol) **4a** bei -196 °C hinzukondensiert. Man erwärmt langsam auf -50 °C und rührt bei dieser Temp. 4 h. Die Fraktionierung i. Ölpumpenvak. über ein Fallensystem (-50/-196 °C) ergibt 6.73 g **15a** (58%), Schmp. 5 °C. — IR (Film): 3002 cm⁻¹ m, 2928 m, 2392 w, 1432 vs, 1292 vs, 1232 vs, 1194 s, 1168 s, 1139 vs, 970 vs, 958 s, 786 s, 760 s, 737 s, 715 vs, 631 m, 590 s, 548 s, 517 m, 477 w, 441 w. — ¹H-NMR: δ(CH₃) 0.55; ²J(CH₃-¹¹⁷Sn) = 60.6, ²J(CH₃-¹¹⁹Sn) = 63.6 Hz. — ¹⁹F-NMR: δ(SF) 88.1 (d, sept), δ(CF₃) -72.5 (m), δ(CF) -163.6 (d, sept); ⁴J(CF₃-SF) = 11.4, ³J(CF-SF) = 7.8, ³J(CF-CF₃) = 8.4 Hz. — MS (EI): m/z (%) = 398 (100, M - CH₃⁺).

C₆H₉F₈NOSSn (413.9)

Ber. C 17.41 H 2.19 N 3.38 S 7.75
Gef. C 17.73 H 1.85 N 3.44 S 7.54

S-(Perfluor-tert-butyl)-*N*-(trimethylstannyl)schwefeloxid-fluoridimid (**15b**): Analog **15a** werden aus 6.47 g (18.8 mmol) **12** und 5.71 g (18.8 mmol) **4b** 3.23 g **15b** (37% Ausb.) erhalten. Die farblose Substanz schmilzt bei 62 °C. — IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3001 cm⁻¹ m, 2924 m, 1463 s, 1295 sh, 1263 vs, 1250 vs, 1206 s, 1183 m, 1159 m, 972 s, 934 w, 788 m, 761 m, 742 m, 729 s, 723 sh, 707 m, 587 s, 572 m, 545 m, 528 m, 516 w, 500 w, 440 w. — ¹H-NMR: δ(CH₃) 0.24; ²J(CH₃-¹¹⁷Sn) = 58.3, ²J(CH₃-¹¹⁹Sn) = 60.8 Hz. — ¹⁹F-NMR: δ(SF) +97.0 (dec), δ(CF₃) -64.1 (d); ⁴J(CF₃-SF) = 12.2 Hz. — MS (EI): m/z (%) = 450 (96, M - CH₃⁺), ... 179 (81), 167 (100, Me₂SnF⁺).

C₇H₉F₁₀NOSSn (463.9)

Ber. C 18.13 H 1.96 N 3.02 S 6.91
Gef. C 18.66 H 2.03 N 3.07 S 6.98

1,1,1,2,3,3,3-Heptafluor-*N*-(trimethylstannyl)-2-propansulfonsäureamid (**19**): 1.853 g (4.29 mmol) **15a** werden bei Raumtemp. in feuchtem Diethylether hydrolysiert. Nach dem Abziehen des Ethers läßt sich das Reaktionsprodukt bei 50 °C i. Ölpumpenvak. sublimieren. Es werden 0.547 g **19** isoliert (31% Ausb.), Schmp. 104 °C. — IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3278 cm⁻¹ s, 3010 w, 2930 w, 1344 vs, 1294 vs, 1271 vs, 1240 vs, 1208 s, 1200 s, 1180 vs, 1154 m, 1136 vs, 1008 s, 971 s, 938 s, 792 s, 758 m, 723 s, 636 m, 614 s, 570 m, 554 s, 526 m, 515 sh, 474 w. — ¹H-NMR: δ(CH₃) 0.2; ²J(CH₃-¹¹⁷Sn) = 57.9, ²J(CH₃-¹¹⁹Sn) = 60.5 Hz. — ¹⁹F-NMR: δ(CF₃) -72.3 (d), δ(CF) -167.5 (sept); ³J(CF₃-CF) = 7.75 Hz. — MS (EI): m/z (%) = 398 (100, M - CH₃⁺).

C₆H₁₀F₇NO₂SSn (411.9)

Ber. C 17.50 H 2.45 N 3.40 S 7.78
Gef. C 18.04 H 2.62 N 3.48 S 7.90

CAS-Registry-Nummern

1: 15930-75-3 / 4a: 111615-96-4 / 4b: 111616-01-4 / 4c: 111615-97-5 / 9: 2083-91-2 / 11a: 111615-99-7 / 11b: 111615-98-6 / 12: 1692-18-8 / 15a: 111616-00-3 / 15b: 111616-02-5 / 19: 111616-03-6 / C₃F₆: 116-15-4 / C₂F₄: 116-14-3 / (CF₃)₂C=CF₂: 382-21-8

- ¹⁾ O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2049.
- ²⁾ O. Glemser, W. Koch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **23** (1968) 745.
- ³⁾ A. F. Clifford, J. S. Harman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 571.
- ⁴⁾ A. Waterfeld, W. Blutbus, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464** (1980) 268.
- ⁵⁾ A. F. Clifford, J. L. Howell, D. L. Wooton, *J. Fluorine Chem.* **11** (1978) 433.

- ⁶⁾ R. Höfer, O. Glemser, *Z. Naturforsch., Teil B*, **27** (1972) 1106.
- ⁷⁾ C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **108** (1986) 429.
- ⁸⁾ Bei der SiF₄-sensibilisierten Zersetzung von R₃SiNSOF₂ mit einem CO₂-cw-Laser wird u. a. R_nF_{3-n}SiNSOFNSOF₂ (n = 0–2) beobachtet [R. Mews im Bericht 1981–83 des SFB 93 (Photochemie mit Lasern)], Göttingen 1983.
- ⁹⁾ Die Zersetzung von CF₃S(O)N₃ liefert (CF₃S(O)N)_n (n = 5–10), monomeres CF₃SON könnte als Zwischenprodukt auftreten: T. Bechtold, A. Engelbrecht, *J. Fluorine Chem.* **19** (1982) 379.
- ¹⁰⁾ R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 2; O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284** (1956) 97; A. F. Clifford, J. W. Thompson, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1424.
- ¹¹⁾ E. E. Lewis, M. A. Naylor, *J. Am. Chem. Soc.* **69** (1947) 1968.
- ¹²⁾ O. Mjörne, *Sven. Kem. Tidskr.* **62** (1950) 120.
- ¹³⁾ T. Harada, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* **38** (1940) 115.

[242/87]