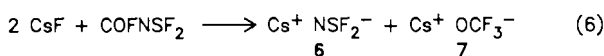
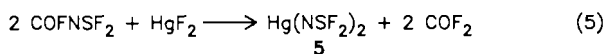
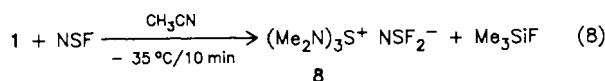




Metallfluoriden. Als einziges Metallschwefeldifluoridimid ist bisher **5** in reiner Form isoliert worden [Gl. (5)]<sup>11,12</sup>.



In **5** ist die NSF<sub>2</sub>-Gruppe kovalent an das Metallzentrum gebunden, als Schwefeldifluoridimid-Anion sollte sie in **6** vorliegen. Bei Reaktion (6) wird wahrscheinlich **6** im Gemisch mit dem Trifluormethoxid gebildet, ein indirekter Nachweis für **6** wurde durch Folgereaktionen geführt<sup>13</sup>. Die direkte Umsetzung von NSF mit CsF führte zu keinen eindeutigen Ergebnissen<sup>14</sup>.

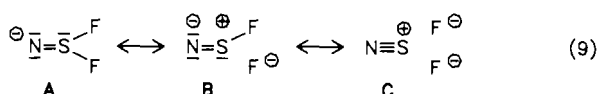


**8** bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute bei  $-35^\circ\text{C}$  in CH<sub>3</sub>CN als Lösungsmittel. Nach Ausfällung des Salzes mit Diethylether werden alle flüchtigen Bestandteile bei dieser Temperatur entfernt, um Zersetzung des empfindlichen Produkts zu vermeiden. In reiner Form ist das gelbe Salz bei Raumtemperatur stabil, in polaren Lösungsmitteln ist es gut löslich.

Interessant ist der Vergleich der IR-Spektren der isoelektronischen Spezies NSF<sub>2</sub><sup>-</sup> und OSF<sub>2</sub><sup>15</sup>:

	$\nu(\text{S}=\text{X})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SF})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{SF})$	$\delta(\text{SF}_2)$	$\delta(\text{XSF})$
NSF <sub>2</sub>	1368	500 vs (br.)		325 vs (br.)	
OSF <sub>2</sub>	1333	748	806	530	390

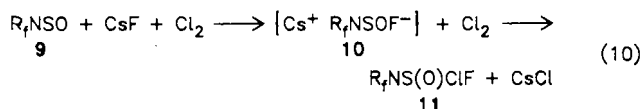
Die S=N-Valenzschwingung in dem Anion liegt bei erheblich höheren Wellenzahlen als  $\nu(\text{S}=\text{O})$  im OSF<sub>2</sub>, während alle von den SF-Bindungen abhängenden Schwingungen stark abgesenkt sind.  $\nu(\text{SN})$  in dem Anion von **8** liegt sogar noch höher als in der zugrunde liegenden Neutralverbindung NSF. Theoretischen Untersuchungen nach zeigt der Schwefel in diesen Verbindungen wenig Neigung zur Hypervalenz<sup>16</sup>. Diesen Ergebnissen und oben aufgeführten IR-Daten nach sollte der Grenzstruktur **C** erhebliche Bedeutung zukommen, durch die beiden F<sup>-</sup> wird die positive Ladung am Schwefel stabilisiert:



Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum wird für das NSF<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anion ein Singulett bei +162.3 ppm beobachtet. Verglichen mit dem neutralen NSF ( $\delta = 240.3 \text{ ppm}$ )<sup>17</sup> ist eine starke Hochfeldverschiebung erfolgt, verglichen mit den neutralen, isokordinierten Schwefeldifluoridimiden RNSF<sub>2</sub> ( $\delta(\text{SF}_2) = 40-60$ ) eine Tieffeldverschiebung.

### C) TAS-[(Perfluorethyl)imino]fluorsulfinat (**12**)

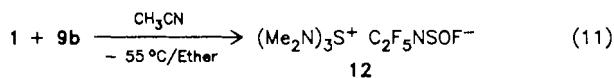
Dem SO<sub>2</sub> elektronisch sehr ähnlich sind Thionylimide R-N=S=O. Es wird erwartet, daß die Iminogruppe die Fluorid-Ionen-Akzeptorfähigkeit des Schwefels herabsetzt. Ist R jedoch eine elektronenziehende Gruppe, so wird ein dem SO<sub>2</sub> analoges Verhalten erwartet. Hinweise auf die Bildung von Iminofluorsulfinate erhielten wir durch die Bildung von Schwefeloxid-chlorid-fluorid-imiden **11** aus R<sub>f</sub>NSO und Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von CsF [Gl. (10)]<sup>18,19</sup>.



9, 10, 11	a	b	c	d
	CF <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> <sup>18)</sup>	SF <sub>5</sub> <sup>19)</sup>

Die Verbindungen **11** werden in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet. Von den postulierten Zwischenprodukten ist lediglich **10c** nachweisbar, eine eindeutige Charakterisierung gelang jedoch aufgrund der Instabilität der Salze nicht.

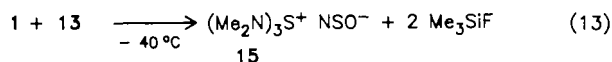
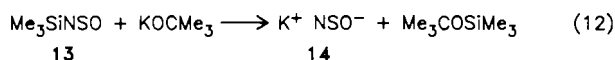
Wählt man aber **1** anstelle von CsF als Fluorid-Ionen-Donor, so ist selbst das Ethylderivat als stabiles Salz in analysenreiner Form erhältlich [Gl. (11)].



**12** ist ein farbloser Feststoff, Schmp.  $23-26^\circ\text{C}$ . Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN,  $-55^\circ\text{C}$ ) zeigt drei Signale [ $\delta(\text{SF}) + 78.7$ ,  $\delta(\text{CF}_2) - 71.8$ ,  $\delta(\text{CF}_3) - 85.3$ ] in dem erwarteten Intensitätsverhältnis 1:2:3, eine Aufspaltung wurde auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet. **12** reagiert bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  mit elementarem Chlor zu **11b**.

### D) TAS-Thionylimid (Thiazat) (**15**)

Kalium-thionylimid (**14**) ist seit längerem bekannt, es entsteht aus Kalium-*tert*-butylat und Me<sub>3</sub>SiNSO (**13**) in THF [Gl. (12)]<sup>20</sup>.



Durch **1** wird die Si-N-Bindung in **13** ebenfalls leicht abgespalten, die Bildung von **15** erfolgt rasch bei  $-40^\circ\text{C}$  [Gl. (13)]. Die IR-Spektren der Anionen in den Salzen **14** und **15** zeigen gute Übereinstimmung:

	$\nu_{\text{as}}(\text{NSO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{NSO})$	$\delta(\text{NSO})$
<b>14</b>	1270	990	515
<b>15</b>	1262 vs	991/980 s	498 m

Die bisher bekannte Chemie für **14**<sup>20)</sup> als Übertragungsreagens für die NSO-Gruppe läßt auch für **15** eine breite Anwendung erwarten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, der *Kali-Chemie* (Hannover) für die kostenlose Überlassung von Fluorchemikalien.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Feststoffen, Herstellen von IR-Verreibungen erfolgte in einer Trockenbox mit Stickstoffatmosphäre. Für die Umsetzungen wurden druckfeste Schlenck-Apparaturen<sup>21)</sup> oder einfache Glasbomben mit Teflonventil benutzt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen NSF<sup>22)</sup>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>NSO (**9b**)<sup>23)</sup>, Me<sub>3</sub>SiNSO (**13**)<sup>24)</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift, die Vorschrift für TAS-Fluorid (**1**) wurde modifiziert (s. u.). — IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 180 und 325 bzw. Nicolet-FT-IR 50x (Nujol- bzw. Kel-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten). — NMR: Bruker WP 80 SY und AM 250 bzw. AW 80 (Lösungen in CD<sub>3</sub>CN bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CFCl<sub>3</sub> bzw. TMS als Standard). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

*Tris(dimethylamino)sulfonium-difluortrimethylsilicat* (**1**): Als Lösungsmittel für die Synthese von **1** lassen sich neben Ether<sup>2)</sup> CFCl<sub>3</sub> und besonders vorteilhaft Pentan verwenden. In eine Glasbombe mit Teflonventil werden zu 3.25 g (30 mmol) SF<sub>4</sub> in 30 ml Pentan bei -196°C 12.0 g (103 mmol) Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub> so langsam hinzukondensiert, daß die Reaktion nicht bereits zu diesem Zeitpunkt einsetzt. Anschließend wird die Glasbombe in ein -80°C-Kühlbad gestellt und innerhalb von 5 h langsam auf Raumtemp. erwärmt, anschließend wird 3 d gerührt. **1** fällt als farbloses Pulver oder in Form farbloser Nadeln aus der Lösung aus. Anschließend werden das Lösungsmittel und alle flüchtigen Produkte bei -40°C entfernt, **1** verbleibt in analysenreiner Form als Rückstand in quantitativer Ausbeute, Schmp. 92°C (Lit.<sup>2)</sup> 98–101°C). — IR (Nujol/Kel-F): 3018 cm<sup>-1</sup> sh, 2975 m, 2933 m, 2896 m, 2860 sh, 2820 m, 1459 sh, 1448 m, 1411 m, 1375 m, 1272 s, 1229 vs, 1193 s, 1155 w, 1122 vw, 1060 m, 1034 m, 948 sh, 938 vs, 863 sh, 820 vs, 721 s, 677 s, 568 m, 530 vs, 517 sh, 439 m, 350 vs (die kursiv gesetzten Banden können dem Anion zugeordnet werden). — NMR<sup>2)</sup>.

*Tris(dimethylamino)sulfonium-fluorsulfinat* (**2**): Zu 0.39 g (1.42 mmol) **1** wird ein Überschuß an SO<sub>2</sub> kondensiert, 5 min bei -20°C gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile verbleibt **2** in quantitativer Ausb. (0.35 g) als farbloser Rückstand, Zers. 230°C. — IR: 3018 cm<sup>-1</sup> sh, 2975 sh, 2920 m, 2900 sh, 2855 w, 2818 w, 1468 s, 1451 s, 1412 m, 1375 m, 1280 s, 1189 vs, 1157 sh, 1100 vs, 1064 m, 1039 m, 960 sh, 943 vs, 910 vs, 767 sh, 720 vs, 692 sh, 671 sh, 584 s, 490 s (br.), 349 m. — <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) 2.82 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: δ(SF) +103.3 (s).

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (247.4) Ber. S 25.9 Gef. S 24.9

*Tris(dimethylamino)sulfonium-schwefeldifluorimidid* (**8**): In der Schlenck-Apparatur<sup>21)</sup> werden zu 0.85 g (3.1 mmol) **1** 5 ml CH<sub>3</sub>CN und 0.39 g (6.0 mmol) NSF kondensiert. Man rührt 10 min bei -35°C, kondensiert 20 ml Ether bei -196°C hinzu und filtriert das ausgefallene **8** über die eingebaute Fritte bei -40°C ab. Alle flüchtigen Produkte werden i. Ölpumpenvak. entfernt. Auf der Fritte verbleiben 0.75 g **8** (Ausb. 97%, bezogen auf **1**), Zers. ≈120°C. — IR: 3018 cm<sup>-1</sup> w, 2999 sh, 2918 m, 2847 m, 2821 m, 1452 m, 1414 m, 1378 m, 1368 m, 1268 s, 1199 vs, 1154 m, 1112 w, 1064 m, 1039 s, 962 sh, 943 vs, 905 vs, 719 vs, 690 s, 672 m, 605 w, 588 w, 577 sh, 500 vs (br.), 438 w, 325 vs (br.). — <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>): 2.83 (s). — <sup>19</sup>F-NMR: δ(SF) +162.3 (s).

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>F<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (248.1) Ber. F 15.3 S 25.8 Gef. F 16.3 S 25.1

*Tris(dimethylamino)sulfonium-[(pentafluorethyl)imino]fluorsulfinat* (**12**): Analog **8** werden aus 1.60 g (5.82 mmol) **1** und 1.24 g (6.85 mol) **9b** 1.15 g (54%) **12** erhalten. Schmp. 23–26°C. — IR (Nujol, nur Banden unterhalb 1300 cm<sup>-1</sup>): 1277 cm<sup>-1</sup> vs, 1243 vs, 1213 vs, 1201 vs, 1168 vs, 1162 vs, 1154 vs, 1058 s, 1046 s, 1038 s, 962 sh, 946 vs, 937 s, 843 w, 779 s, 758 w, 727 vs, 721 vs, 690 m, 669 m, 617 w, 569 s, 519 s, 459 s, 442 m. — <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) 2.96. — <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN/CFCl<sub>3</sub>, -55°C): δ(SF) +78.7, δ(CF<sub>2</sub>) -71.9, δ(CF<sub>3</sub>) -85.6, breite Singulets, keine Kopplungen.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> (364.2) Ber. C 26.38 H 4.99 N 15.39  
Gef. C 26.30 H 4.88 N 15.32

*Tris(dimethylamino)sulfonium-thionylimid* (**15**): Analog **8** werden aus 1.77 g (6.44 mmol) **1** und 1.30 g (9.60 mmol) **13** 0.82 g (57%) **15** erhalten. Zers. ≈180°C. — IR (Nujol, nur Banden unterhalb 1300 cm<sup>-1</sup>): 1262 vs, 1195 s, 1152 m, 1114 m, 1069 m, 1041 m, 991 vs, 980 vs, 950 sh, 934 vs, 909 vs, 768 vw, 709 s, 690 m, 688 m, 519 vw, 498 m, 441 w, 378 w. — <sup>1</sup>H-NMR: δ(CH<sub>3</sub>) 2.96.

C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub> (226.1) Ber. N 24.8 S 28.3 Gef. N 24.6 S 28.1

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 59218-87-0 / **2**: 111718-72-0 / **8**: 111718-74-2 / **9b**: 10564-50-8 / **12**: 111742-49-5 / **13**: 7522-26-1 / **15**: 111718-75-3 / SF<sub>4</sub>: 7783-60-0 / Me<sub>3</sub>SiNMe<sub>2</sub>: 2083-91-2

<sup>1)</sup> Teil eines Vortrags, gehalten bei dem "Centenary of the Discovery of Fluorine International Symposium", Paris, August 1986; vgl. W. Heilemann, Th. Meier, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **35** (1987) 145. Diese Arbeit wurde z. T. im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt (W. Heilemann, Staatsexamensarbeit, Göttingen, 1985).

<sup>2)</sup> Du Pont de Nemours, E.I., and Co., (W. J. Middleton, Erf.), US-Pat. 3940402 (24. Feb. 1976) [*Chem. Abstr.* **85** (1976) 6388j]; W. J. Middleton, *Org. Synth.* **64** (1985) 221. Eine eingehende Untersuchung von TAS-Salzen ist beschrieben bei: W. B. Farnham, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. F. Whitney, G. A. Jones, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 476.

<sup>3)</sup> W. B. Farnham, W. J. Middleton, W. C. Fultz, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3125; B. E. Smart, W. J. Middleton, W. B. Farnham, *ibid.* **108** (1986) 4905.

<sup>4)</sup> W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4565.

<sup>5)</sup> W. B. Farnham, W. J. Middleton, B. E. Smart, *7th Winter Fluorine Conference*, Orlando, Fla (USA), Feb. 1985, Vortrag 8; B. E. Smart, W. J. Middleton, *ibid.*, Vortrag 57.

<sup>6)</sup> F. Seel, H. Jonas, L. Riehl, H. Langer, *Angew. Chem.* **67** (1955) 32.

<sup>7)</sup> F. Seel, L. Riehl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **282** (1955) 293.

<sup>8)</sup> F. Seel, D. Göllitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **327** (1964) 28.

<sup>9)</sup> D. F. Burow, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 573.

<sup>10)</sup> O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* **92** (1980) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 883, und dort zitierte Lit.

<sup>11)</sup> B. Krebs, E. Meyer-Hussein, O. Glemser, R. Mews, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1578.

<sup>12)</sup> O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **102** (1969) 1523.

<sup>13)</sup> J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* **5** (1965) 1788.

<sup>14)</sup> S. Gruhl, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1966.

<sup>15)</sup> P. Bender, J. M. Wood jr., *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1316.

<sup>16)</sup> C. Zirz, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 26.

<sup>17)</sup> H. Richert, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **307** (1961) 328.

<sup>18)</sup> R. Mews, P. Kricke, I. Stahl, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 1093.

<sup>19)</sup> P. Kricke, I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3467.

<sup>20)</sup> D. A. Armitage, J. C. Brand, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1078.

<sup>21)</sup> G. Hartmann, R. Frobose, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1234.

<sup>22)</sup> R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* **24** (1986) 12.

<sup>23)</sup> M. Lustig, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1317.

<sup>24)</sup> O. J. Scherer, P. Hornig, *Angew. Chem.* **78** (1966) 766; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 729.