

## Notiz/Note

Reaktionen von (Fluorsulfonylimino)- $\lambda^6$ -schwefeltetrafluorid  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_4$   $\star$ Thomas Meier<sup>1\*1</sup> und Rüdiger Mews<sup>\*</sup>Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen,  
Leobener Straße NW2, 28334 Bremen

Eingegangen am 7. Juli 1993

Key Words: Sulfur tetrafluoride imides / Fluorosulfonylamines / Pentafluorsulfanylamines

Reactions of (Fluorosulfonylimino)- $\lambda^6$ -sulfur Tetrafluoride  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_4$   $\star$  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_4$  (1) reacts with CsF, HF and ClF to form  $\text{Cs}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{F})\text{SF}_5^-$  (2),  $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})\text{SF}_5$  (3) and  $\text{ClN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SF}_5)$  (5); 5 adds to ethylene to give  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{F})\text{SF}_5$  (6).

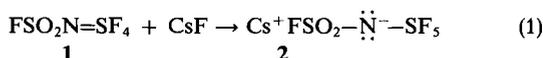
Die Zahl der bisher in der Literatur beschriebenen Schwefeltetrafluoridimide  $\text{RN}=\text{SF}_4$  ist klein, neben den *N*-Perfluoralkyl- ( $\text{R} = \text{CF}_3$ <sup>[1]</sup>,  $\text{C}_2\text{F}_5$ <sup>[2]</sup>, *i*- $\text{C}_3\text{F}_7$ <sup>[3]</sup>), den *N*-Alkyl- ( $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>[4]</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>[5]</sup>) und den *N,N*-Dialkylaminoacyl-Derivaten [ $\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{NMe}_2$ <sup>[6]</sup>,  $\text{C}(\text{O})\text{NEt}_2$ <sup>[7]</sup>] sind als rein anorganische Vertreter bisher nur  $\text{SF}_5-\text{N}=\text{SF}_4$ <sup>[8]</sup> und  $\text{FN}=\text{SF}_4$ <sup>[9]</sup> bekannt. Ihre Darstellung erfolgte durch oxidative Fluorierung entsprechender Schwefeldifluoridimide, durch Addition von Alkylfluoriden an die Dreifachbindung von  $\text{NSF}_3$ , durch Umsetzung von Pentafluorsulfanylisocyanat mit Silylaminen oder durch Dehydrofluorierung von Pentafluorsulfanylaminen.

Durch  $\text{F}^-$ -Abstraktion aus dem durch Hydrolyse von  $\text{SF}_5\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$  zugänglichem  $\text{FSO}_2-\text{N}=\text{SF}_5$ -Ion<sup>[10]</sup> gelang uns vor kurzem die Synthese eines weiteren, rein anorganischen Vertreters, von  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{SF}_4$ <sup>[11]</sup>. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Additionsreaktionen an die  $\text{S}=\text{N}$ -Bindung dieser Verbindung.

## Ergebnisse und Diskussion

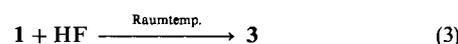
Die Chemie der Schwefeltetrafluoridimide  $\text{R}-\text{N}=\text{SF}_4$  sollte der von  $\text{O}=\text{SF}_4$  ähnlich sein<sup>[12]</sup>, besonders ausprägt wird diese Analogie für stark elektronenziehende Reste wie  $\text{R} = \text{SF}_5$  oder  $\text{FSO}_2$  erwartet. Umsetzungen von  $\text{OSF}_4$  sind bereits eingehender untersucht worden, hauptsächlich wurden nucleophile Substitutionen der Schwefel-gebundenen Fluor-Substituenten durchgeführt. Additionen an die  $\text{S}=\text{O}$ -Bindung sind möglich, wenn CsF als Katalysator eingesetzt wird; spektroskopischen Untersuchungen nach ist  $\text{Cs}^+\text{OSF}_5^-$  das reaktive Zwischenprodukt<sup>[13]</sup>.

Das entsprechende  $\text{TAS}^+ - [(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}^+]$ -Salz konnte in reiner Form isoliert und durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden<sup>[14]</sup>. Während z. B.  $\text{CH}_3\text{N}=\text{SF}_4$  nicht mit CsF reagiert, aktiviert die Stickstoff-gebundene  $\text{FSO}_2$ -Gruppe den nucleophilen Angriff auf das Schwefel-Zentrum der  $\text{NSF}_4$ -Gruppe so stark, daß bereits bei Raumtemperatur aus der Umsetzung mit CsF in Acetonitril 2 in quantitativer Ausbeute isoliert wird.



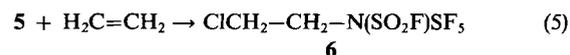
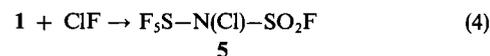
<sup>[\*1]</sup> Neue Adresse: Phywe Systeme GmbH, Robert-Bosch-Breite 10, D-37079 Göttingen.

Das Salz 2, Schmp. 67°C, fällt dabei in analysenreiner Form an. Die dem Salz 2 zugrundeliegende Säure 3 wird bei der Hydrolyse von 1 gebildet, neben dem bekannten (Fluorsulfonyl)schwefeldifluoridimidoxid 4<sup>[15]</sup>.



Gezielt wird 3 (45% Ausbeute) aus der Umsetzung mit überschüssigem, wasserfreiem HF bei Raumtemperatur in Kel-F-Gefäßen erhalten, die Abtrennung von HF von 3 gelingt durch Kondensieren des Reaktionsgemisches auf trockenes NaF; 3 ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 122°C, die in Glasgefäßen beständig ist und eine ähnliche Stabilität zeigt wie  $(\text{SF}_5)_2\text{NH}$ <sup>[16]</sup> oder  $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ <sup>[17]</sup>. *N*-Alkylpentafluorsulfanylamine  $\text{RN}(\text{H})\text{SF}_5$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) dagegen zersetzen sich rasch unter Bildung von  $\text{RNS}(\text{O})\text{F}_2$  und  $\text{SiF}_4$ <sup>[18]</sup>.

Verbindung 1 addiert ClF in hohen Ausbeuten (78%) unter Bildung des *N*-Chloramins 5, einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 102°C, die unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Glasgefäßen längere Zeit haltbar ist. Aufgrund der positiven Polarisierung des Stickstoff-gebundenen Chlor-Atoms ist 5 außerordentlich reaktiv; IR-Spektren können nur mit AgCl als Fenstermaterial aufgenommen werden, NaCl- und KBr-Fenster werden rasch angegriffen.



Die hohe Reaktivität der  $\text{N}-\text{Cl}$ -Bindung zeigt sich auch gegenüber Alkenen. Ähnlich wie in der Reaktion anderer *N*-Chloramine mit stark elektronenziehenden Gruppen<sup>[19,20]</sup> erfolgt die Addition an Ethylen bereits bei Raumtemperatur ohne Bestrahlung.

Die hier dargestellten *N*-Pentafluorsulfanyl-*N*-fluorsulfonyl-amino-Derivate lassen sich eindeutig durch ihre spezifischen <sup>19</sup>F-NMR-Spektren charakterisieren. Die chemischen Verschiebungen

und Kopplungskonstanten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Daten ( $J$  [Hz]) von  $N$ -Pentafluorsulfanyl- $N$ -fluorsulfonyl-Derivaten

	2	3	5	6
$\delta(\text{F}_A)$	+100.59	—	—	—
$\delta(\text{F}_{B_4})$	+83.15	—	—	—
$\delta(\text{F}_{A_4})$	—	+73.96	+69.51	+85.02
$\delta(\text{F}_B)$	—	+67.58	+61.19	+80.15
$\delta(\text{SO}_2\text{F})$	+52.42	+54.60	+45.72	+48.64
$^2J(\text{SF}_4\text{—SF})$	155.93	−156.27	153.59	−157.41
$^3J(\text{SF}_4\text{—NH})$	—	−2.25	—	—
$^3J(\text{SF—NH})$	—	+0.26	—	—
$^3J(\text{SO}_2\text{F—NH})$	—	+3.31	—	—
$^4J(\text{SF}_4\text{—SO}_2\text{F})$	10.87	+8.37	6.38	+9.69
$^4J(\text{SF—SO}_2\text{F})$	0.84	+0.66	0.76	+0.76
$^4J(\text{SO}_2\text{F—CH}_2)$	—	—	—	−0.57

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren zeigen das für  $\text{SF}_5$ -Gruppen typische  $\text{A}_4\text{B}$ -Aufspaltungsmuster, lediglich im Anion ist das Signal des apicalen Fluor-Atoms stärker zu tiefem Feld verschoben als das der vier basalen Fluor-Substituenten; korrekt wird das Spektrum von 2 dem  $\text{AB}_4\text{X}$ -Typ zugeordnet. Ob das Signal des einzelnen apicalen Fluor-Atoms der  $\text{SF}_5$ -Gruppe hoch- oder tieffeldverschoben von dem der vier basalen Fluor-Atome erscheint, ist stark substituentenabhängig.

Die Kopplungen zwischen den basalen und apicalen Fluor-Atomen  $^2J(\text{SF}_4\text{—SF})$  liegen bei allen vier Verbindungen in dem üblichen Bereich von  $155 \pm 3$  Hz. Der Einfluß der dritten Stickstoff-gebundenen Gruppe auf die chemische Verschiebung des  $\text{FSO}_2$ -Restes ( $\delta = 48\text{—}55$ ) ist relativ gering; der hier gefundene Bereich ist charakteristisch für diese Gruppe. Kopplung wird in allen vier Verbindungen sowohl mit dem basalen als auch mit dem apicalen Fluor-Atom der  $\text{SF}_5$ -Gruppe beobachtet, wobei sich die Kopplung  $^3J(\text{FSO}_2\text{—SF}_{\text{bas}})$  um eine Größenordnung (ca. 10 Hz) von  $^3J(\text{FSO}_2\text{—SF}_{\text{ap}})$  ( $\approx 1$  Hz) unterscheidet. Ähnliche Verhältnisse werden bei allen bekannten Verbindungen des Typs  $\text{SF}_5\text{—R}_F$  beobachtet ( $\text{R}_F = \text{Fluor-haltiger Ligand}$ ).

Während in 6 nur die Protonen der Stickstoff-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit der  $\text{FSO}_2$ -, nicht jedoch mit der  $\text{SF}_5$ -Gruppe koppeln, spaltet das  $\text{NH}$ -Proton die Signale aller anderen Fluor-Kerne in Dubletts auf. In 3 und 6 mußten die relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten bei der Computersimulation der Spektren bestimmt werden (s. Tab. 1), da diese hier einen entscheidenden Einfluß auf das Erscheinungsbild der Spektren haben. Die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebung des Stickstoff-gebundenen Protons in Verbindungen des Typs  $\text{R—N(H)—SF}_5$  ist stark abhängig vom Rest R (s. Tab. 2).

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen einiger Pentafluorsulfanylamide  $\text{RN(H)SF}_5$

R	H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	F	$\text{SF}_5$	$\text{FSO}_2$
$\delta(\text{NH})$	7.33 <sup>[21]</sup>	4.94 <sup>[18]</sup>	4.65 <sup>[18]</sup>	8.85 <sup>[22]</sup>	7.05 <sup>[16]</sup>	8.80 <sup>[a]</sup>

[a] Diese Arbeit.

Die Tieffeldverschiebung des  $\text{NH}$ -Signals ist ein Indiz für die Erhöhung des Säurecharakters dieser Amide. Tab. 2 zeigt, daß die  $\text{FSO}_2$ -Gruppe stärker azidifizierend wirkt als die  $\text{SF}_5$ -Gruppe; die

Säurestärke von 3 sollte der von als starke Säure bekanntem  $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$  [ $\delta(\text{NH}) = 8.6$ ] ähnlich sein.

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

## Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen  $\text{ClF}^{[23]}$  und  $\text{FSO}_2\text{NSF}_4^{[11]}$  (1) wurden nach Literaturvorschrift dargestellt; die Synthese von 1 wurde modifiziert und die Charakterisierung durch weitere Daten ergänzt (s.u.). Alle Umsetzungen sowie die Handhabung der z.T. extrem hydrolyseempfindlichen Produkte erfolgten unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit. Die NMR-Spektren wurden mit einem WP80SY-Gerät der Fa. Bruker, die IR-Spektren mit einem Nicolet-DX-50-FT-Spektrometer, die Massenspektren mit einem Finnigan MAT 8200 System vermessen. Die Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium Beller, Göttingen, aus.

(Fluorsulfonylimino)- $\lambda^6$ -schwefeltetrafluorid (1): In einer 500-ml-Glasbombe mit Teflon-Ventil und Magnetrührstab werden 42.9 g (76.1 mmol)  $\text{Ph}_4\text{P}^+[\text{F}_5\text{SNSO}_2\text{F}]^-$  vorgelegt. Im Vakuum werden bei  $-196^\circ\text{C}$  ca. 80 ml  $\text{SO}_2$  und 12.9 g (76.0 mmol)  $\text{AsF}_5$  zukondensiert. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Die sich dabei bildenden flüchtigen Produkte werden in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle umkondensiert. Durch mehrmaliges fraktionierendes Kondensieren ( $-50^\circ\text{C}/-80^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) im Drehschieberpumpenvakuum erhält man in der  $-80^\circ\text{C}$ -Falle 14.8 g (95%) reines 1; Schmp.  $-62^\circ\text{C}$ , Sdp.  $78.4 \pm 1^\circ\text{C}$  (extrapol.), molare Verdampfungsenthalpie 33.8 kJ/mol, Trouton-Konstante  $96.1 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$ . — IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 1975 \text{ cm}^{-1}$  vw, 1947 vw, 1464 s, 1269 vs, 1238 vs, 908 s, 858 vs, 831 s, 804 w, 710 m, 670 vw, 642 vw, 612 m, 592 w, 568 s, 552 w, 504 vw, 479 vw. — NMR: s. Lit.<sup>[11]</sup>. — MS (EI; 70 eV):  $m/z$  (%) = 205 (22.9) [ $\text{M}^+$ ], 186 (53.6) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 83 (100.0) [ $\text{SO}_2\text{F}^+$ ]. — Wegen der Empfindlichkeit der Verbindung treten auch Bruchstücke des Hydrolyseprodukts  $\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{F}$  auf. —  $\text{F}_5\text{NO}_2\text{S}_2$  (205.13): ber. F 46.31, S 31.26; gef. F 45.9, S 32.4.

Cäsium- $N$ -(fluorsulfonyl)- $N$ -(pentafluor- $\lambda^6$ -sulfonyl)amid (2): In einer 200 ml fassenden Glasbombe mit Teflon-Ventil und Magnetrührstab werden 1.69 g (11.1 mmol) sorgfältig getrocknetes Cäsiumfluorid vorgelegt. Im Vakuum werden bei  $-196^\circ\text{C}$  2.52 g (12.3 mmol) 1 und ca. 5 ml trockenes  $\text{CH}_3\text{CN}$  zukondensiert. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden alle flüchtigen Produkte aus der Glasbombe im Vakuum entfernt. Dabei verbleiben 3.93 g (99%) 2 analysenrein im Reaktionsgefäß; Schmp.  $67^\circ\text{C}$ . — IR (Kel F/Nujol):  $\tilde{\nu} = 1828 \text{ cm}^{-1}$  vw, 1540 w, 1461 w, 1348 vs, 1327 sh, 1295 m, 1210 vs (br.), 1124 vs, 1065 vw, 1039 vw, 890 sh, 839 vs (br.), 818 vs (br.), 721 vs, 704 s, 669 sh, 613 s, 598 m, 589 m, 578 s, 565 vs, 507 w, 480 vw, 472 w, 412 w. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ; 75 MHz;  $+35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 100.59$  ( $\text{F}_A$ ), 83.15 (4  $\text{F}_B$ ), 52.45 (qd,  $\text{SO}_2\text{F}$ );  $^2J_{\text{F}_A\text{—F}_B} = 155.93$  Hz),  $^4J_{\text{F}_B\text{—SO}_2\text{F}} = 10.87$  Hz,  $^4J_{\text{F}_A\text{—SO}_2\text{F}} = 0.84$  Hz, —  $\text{CsF}_6\text{N}_2\text{OS}_2$  (357.03): ber. F 31.93, N 3.92, S 17.96; gef. F 32.0, N 3.95, S 17.83.

$N$ -(Pentafluor- $\lambda^6$ -sulfonyl)fluorsulfonylamid (3): In ein Kel-F-Gefäß mit Magnetrührstab werden bei  $-196^\circ\text{C}$  3.72 g (18.1 mmol) 1 zu 1.08 g (54.0 mmol) wasserfreiem HF kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Auftauen 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Zum Entfernen von überschüssigem HF kondensiert man den Inhalt des Reaktionsgefäßes in ein weiteres auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühltes Kel-F-Gefäß, das ca. 10 g trockenes NaF enthält, und läßt dieses Gemisch 12 h bei Raumtemperatur stehen. Die flüchtigen

Produkte werden durch Absaugen in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle aus dem Kel-F-Gefäß entfernt und dann durch fraktionierende Kondensation ( $-40^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) im Drehschieberpumpenvakuum gereinigt. Man erhält in der  $-40^\circ\text{C}$ -Falle 1.82 g (45%) reines **3**; Schmp.  $6^\circ\text{C}$ , Sdp.  $122.0 \pm 1^\circ\text{C}$  (extrapol.), molare Verdampfungsenthalpie 48.6 kJ/mol, Trouton-Konstante 123.0 J/grad · mol. — IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 3436\text{ cm}^{-1}$  w, 1483 s, 1467 vw, 1371 m, 1278 vw, 1237 m, 1080 vw, 952 sh, 934 vs, 920 vs, 902 vs, 811 s, 770 vw, 696 vw, 624 vw, 592 s, 576 sh, 469 vw. — MS (EI; 70 eV):  $m/z$  (%) = 227 (0.1), 225 (1.2) [ $\text{M}^+$ ], 208 (0.4), 207 (0.4), 206 (3.7) [ $\text{M} - \text{F}^+$ ], 205 (3.1) [ $\text{M} - \text{HF}^+$ ], 188 (1.5), 187 (0.3), 186 (25.1) [ $\text{M} - \text{HF}_2^+$ ], 183 (0.5), 167 (0.2), 164 (0.1), 148 (0.6), 129 (4.3), 128 (0.8), 127 (100.0) [ $\text{SF}_3^+$ ]. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$ ; externes  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; 75 MHz;  $+35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 73.96$  (4 F<sub>A</sub>), 67.58 (F<sub>B</sub>), 54.60 (qd,  $\text{SO}_2\text{F}$ );  $^2J_{\text{FA}-\text{FB}} = -156.27$  Hz,  $^3J_{\text{FA}-\text{H}} = -2.25$  Hz,  $^3J_{\text{FB}-\text{H}} = +0.26$  Hz,  $^3J_{\text{SO}_2\text{F}-\text{H}} = +3.31$  Hz,  $^4J_{\text{FA}-\text{SO}_2\text{F}} = +8.37$  Hz,  $^4J_{\text{FB}-\text{SO}_2\text{F}} = +0.66$  Hz. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$ ; externes  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; 80 MHz;  $+35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.80$  (br. s, NH). — F<sub>6</sub>HNO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (225.13): ber. F 50.63, S 28.48; gef. F 50.7, S 28.6.

*N*-Chlor-*N*-(pentafluor- $\lambda^6$ -sulfonyl)fluorsulfonylamid (**5**): In einen mit ClF<sub>5</sub> passivierten 150 ml fassenden Monel-Zylinder werden bei  $-196^\circ\text{C}$  1.36 g (25.0 mmol) ClF und 5.53 g (27.0 mmol) **1** kondensiert. Innerhalb von 12 h läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur kommen und beläßt es für weitere 24 h bei dieser Temperatur. Die flüchtigen Produkte werden durch Absaugen in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle aus dem Monel-Zylinder entfernt. Durch mehrmaliges fraktionierendes Kondensieren ( $-60^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) im Drehschiebervakuum erhält man in der  $-60^\circ\text{C}$ -Falle 5.06 (78%) reines **5**; Schmp.  $-66^\circ\text{C}$ , Sdp.  $102.3 \pm 1^\circ\text{C}$  (extrapol.), molare Verdampfungsenthalpie 35.2 kJ/mol, Trouton-Konstante 93.8 J/grad · mol. — IR (AgCl, Gas):  $\tilde{\nu} = 1486\text{ cm}^{-1}$  s, 1470 w, 1268 w, 1243 s, 961 m, 928 vs, 886 s, 860 sh, 847 w, 808 m, 715 vw, 623 vw, 582 s, 529 vw. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$ ; extern  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; 75 MHz;  $+35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 69.51$  (4 F<sub>A</sub>), 61.19 (F<sub>B</sub>), 45.72 (qd,  $\text{SO}_2\text{F}$ );  $^2J_{\text{FA}-\text{FB}} = 153.59$  Hz,  $^4J_{\text{FA}-\text{SO}_2\text{F}} = 6.83$  Hz,  $^4J_{\text{FB}-\text{SO}_2\text{F}} = 0.76$  Hz. — MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 261 (0.8), 259 (2.0) [ $\text{M}^+$ ], 240 (0.2) [ $\text{M}^+ - \text{F}$ ], 207 (0.6), 206 (0.2), 205 (7.4) [ $\text{M}^+ - \text{ClF}$ ], 188 (1.4), 187 (0.3), 186 (22.9) [ $\text{F}_3\text{SNSO}_2\text{F}^+$ ], 185 (1.1), 184 (0.3), 183 (15.5) [ $\text{F}_2\text{S(O)NSO}_2\text{F}^+$ ], 167 (0.3), 166 (0.3), 164 (2.9) [ $\text{FS(O)NSO}_2\text{F}^+$ ], 163 (0.2), 148 (0.6), 134 (1.6), 132 (4) [ $\text{M}^+ - \text{SF}_5$ ], 129 (5.6), 128 (1.0), 127 (100.0) [ $\text{SF}_3^+$ ]. — ClF<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (259.58): ber. Cl 13.66, F 43.91, S 24.70; gef. Cl 11.52, F 43.4, S 24.8.

*N*-(2-Chlorethyl)-*N*-(pentafluor- $\lambda^6$ -sulfonyl)fluorsulfonylamid (**6**): In eine 150 ml fassende Glasbombe mit Teflon-Ventil und Magnetrührstab werden 1.24 g (4.80 mmol) **5** und 0.27 g (9.60 mmol) H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub> bei  $-196^\circ\text{C}$  im Vakuum kondensiert. Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und dann weitere 24 h bei dieser Temperatur gerührt. Die flüchtigen Produkte werden durch Absaugen in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle aus der Reaktionsbombe entfernt und durch mehrmalige fraktionierende Kondensation ( $-30^\circ\text{C}/-196^\circ\text{C}$ ) im Drehschieberpum-

penvakuum gereinigt. Man erhält in der  $-30^\circ\text{C}$ -Falle 1.13 g (82%) reines **6**; Schmp.  $-76^\circ\text{C}$ , Sdp.  $164.2 \pm 1^\circ\text{C}$  (extrapol.), molare Verdampfungsenthalpie 41.3 kJ/mol, Trouton-Konstante 94.5 J/grad · mol. — IR (Gas):  $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$  w, 2987 vw, 2976 vw, 1478 s, 1463 w, 1453 m, 1252 vw, 1237 s, 1221 sh, 1086 s, 1061 w, 1036 w, 950 sh, 918 vs, 899 s, 866 vs, 801 s, 763 w, 713 w, 648 w, 606 sh, 580 s, 567 m, 498 w, 468 w, 435 w. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{SO}_2/\text{C}_6\text{D}_6$  CFCl<sub>3</sub>; 75 MHz;  $+35^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 85.02$  (4 F<sub>A</sub>), 80.15 (F<sub>B</sub>), 48.64 (qdt,  $\text{SO}_2\text{F}$ );  $^2J_{\text{FA}-\text{FB}} = -157.41$  Hz,  $^4J_{\text{FA}-\text{SO}_2\text{F}} = 9.69$  Hz,  $^4J_{\text{FB}-\text{SO}_2\text{F}} = 0.76$  Hz,  $^4J_{\text{SO}_2\text{F}-\text{NCH}_2} = -0.57$  Hz. — MS (EI; 70 eV):  $m/z$  (%) = 289 (0.01), 287 (0.02) [ $\text{M}^+$ ], 240 (3.9), 239 (1.3), 238 (44.2) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$ ], 205 (0.4) [ $\text{F}_4\text{SNSO}_2\text{F}^+$ ], 186 (1.6) [ $\text{F}_3\text{SNSO}_2\text{F}^+$ ], 183 (0.8) [ $\text{F}_2(\text{O})\text{SNSO}_2\text{F}^+$ ], 164 (0.2), 155 (0.2), 136 (0.3), 129 (4.2), 128 (0.7), 127 (100) [ $\text{SF}_3^+$ ]. — C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>ClF<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (287.63): ber. C 8.35, H 1.40, F 39.63, S 22.30; gef. C 8.36, H 1.39, F 39.8, S 22.20.

\* Herrn Professor Pedro J. Aymonino zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 357–361.  
 [2] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 393–394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 408.  
 [3] I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 55–64.  
 [4] R. Mews, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 561–562; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1978**, *17*, 530.  
 [5] R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 451–456.  
 [6] J. S. Thrasher, J. C. Howell, M. Clark, A. F. Clifford, *J. Amer. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3526–3527.  
 [7] A. F. Clifford, J. Howell, *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 431–432.  
 [8] A. Waterfeld, R. Mews, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 389–390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 354; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 827–833.  
 [9] D. D. Des Marteau, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 659–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 643.  
 [10] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1975**, *30B*, 458–459.  
 [11] T. Meier, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42*, 81–85.  
 [12] E. Fluck, W. Haubold, „Schwefel-Stickstoffverbindungen Teil 1“, *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Bd. 32, Springer, Berlin, **1977**.  
 [13] K. O. Christe, C. J. Schack, D. Pilipovich, E. C. Curtis, W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 620–622 und dort zit. Lit.  
 [14] W. Heilemann, R. Mews, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 427–432.  
 [15] O. Glemser, H. W. Roesky, P. R. Heinze, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 723–724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 710.  
 [16] A. Waterfeld, H. Oberhammer, R. Mews, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 390–391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 355.  
 [17] J. K. Ruff, M. Lustig, *Inorg. Synth.* **1968**, *11*, 138–140.  
 [18] T. Meier, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1241–1246.  
 [19] J. Varwig, R. Mews, O. Glemser, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 2468–2472.  
 [20] J. B. Nielsen, J. S. Thrasher, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *48*, 407–420.  
 [21] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *416*, 263–268.  
 [22] D. D. des Marteau, H. H. Eysel, H. Oberhammer, H. Günther, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1607–1616.  
 [23] A. Waterfeld, R. Mews, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 2–3.

[216/93]