

TRIFLUORMETHYL-SCHWEFEL-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN. IX*. TRIFLUORMETHANSULFONAMIDE

EKKEHARD BEHREND UND ALOIS HAAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum (Bundesrepublik Deutschland)
(Eingegangen am 4. Juli 1973)

ZUSAMMENFASSUNG

Vom Trifluormethansulfonamid wurden folgende Salze hergestellt: $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH})_2\text{Hg}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{NH}_4$. Die Reaktionsfähigkeit des recht inerten Sulfonamids wird dadurch soweit erhöht, daß Umsetzungen mit Trifluormethansulfonylchlorid zu den ein- und zweifach CF_3S -substituierten Derivaten $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSCF}_3$ führen. Mit Phosgen und Thiophosgen können aus dem ammoniakfreien Disilbersalz die Pseudohalogenide $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ erhalten werden.

SUMMARY

Trifluoromethanesulphonamide forms the following salts: $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{Ag}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{Ag}_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH})_2\text{Hg}$ and $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{NH}_4$. These salts are more reactive than the initial amide. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ reacts with both silver salts to give the corresponding mono- and di-substituted derivatives, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ and $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSCF}_3$, respectively. With phosgene and thiophosgene, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N} \cdot \text{Ag}_2$ reacts to give the pseudohalides $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ and $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$, respectively.

EINLEITUNG

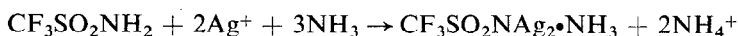
Trifluormethansulfonamid wurde erstmals 1956 von Gramstad und Haszeldine¹ hergestellt und untersucht. Die stark sauer reagierenden Protonen sind recht reaktionsträge und lassen sich nur mit sehr reaktionsfähigen anorganischen Halogeniden wie PCl_5 ², SF_4 ², SOCl_2 ² und $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ³ umsetzen. Unter HCl - bzw. HF -Abspaltung tritt Kondensation zu den entsprechenden Verbindungen ein.

* VIII. Mitteilung: A. HAAS UND R. LORENZ, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3161.

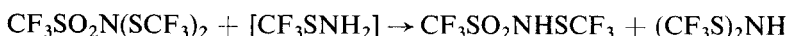
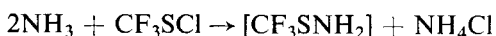
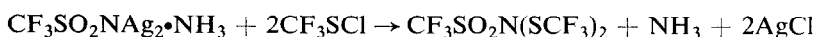
Weniger reaktive Halogenverbindungen, wie z.B. Säurechloride, reagieren nicht mit dem Sulfonamid. Die Herstellung von Metallsalzen jedoch erhöht die Reaktivität des Sulfonamids.

ERGEBNISSE UND ZUSAMMENFASSUNG

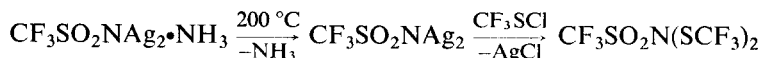
Die Reaktionsfähigkeit des recht inerten und stabilen Trifluormethansulfonamids wird durch Substitution der Protonen durch Metalle erhöht⁴. Mit Silbernitrat fällt aus wäßriger Lösung bei tropfenweiser Zugabe von NH_3 schwer lösliches $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2\cdot\text{NH}_3$ aus, nach



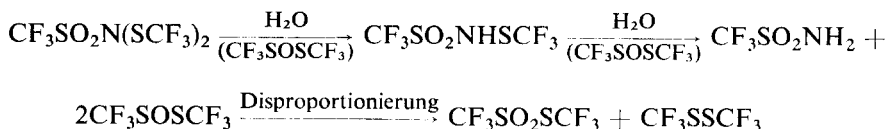
Diese Umsetzung geht nicht quantitativ vor sich, da die entstehenden Ammonium-Ionen einen Teil des Sulfonamids komplex in Lösung halten. Auch ein Überschuß an NH_3 löst das Silbersalz wieder auf. Das reaktionsfähige $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2\cdot\text{NH}_3$ setzt sich mit CF_3SCl hauptsächlich zu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSCF}_3$ um. Nachfolgende Gleichungen erklären die Entstehung beider Produkte



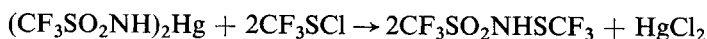
Die Stöchiometrie dieser Umsetzung ist nicht genau zu bestimmen, da bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und -zeiten die Ausbeuten differieren. Offensichtlich spielen auch andere unbekanntere Reaktionen eine Rolle. Setzt man jedoch das ammoniakfreie Silbersalz — das durch Erhitzen des Ammins auf 200°C entsteht — ein, so entsteht $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ in etwa 85%-iger Ausbeute.



Das Bis(trifluormethylmerkapt)trifluormethansulfonamid ist sehr hydrolyseempfindlich und reagiert mit Wasser über die isolierbare Zwischenstufe des einfach CF_3S -substituierten Derivates zum $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und dem hypothetischen $\text{CF}_3\text{SOSCF}_3$, das jedoch sofort zu Bis(trifluormethyl)thiosulfonat und Bis(trifluormethyl)disulfan disproportioniert⁵, nach



Das Quecksilbersalz $(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH})_2\text{Hg}$ fällt auf Zugabe von Hg^{2+} zu einer wäßrigen Lösung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ aus. Es reagiert mit CF_3SCl selektiv in guter Ausbeute und großer Reinheit zu *N*-Trifluormethylmerkaptotrifluormethansulfonamid.



Wegen seiner gegenüber dem $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ wesentlich erhöhten Reaktivität kann das ammoniakfreie Silbersalz auch mit Phosgen bzw. Thiophosgen umgesetzt werden. In geringer Ausbeute erhält man hierbei das Trifluormethansulfonylisocyanat bzw. -isothiocyanat gemäß



Die Eigenschaften der beiden Pseudohalogenide wurden beschrieben¹⁰.

Bei dem Versuch jedoch, die Silbersalze mit Trifluormethansulfonylchlorid zum inzwischen bekannten Bis(trifluormethansulfon)imid⁶ oder dem Tris(trifluormethansulfonyl)amin umzusetzen, wurden die eingesetzten Substanzen trotz verlängerter Reaktionszeiten und erhöhter Temperaturen unverändert zurückgewonnen. Die sauren Protonen des Sulfonamids reagieren mit wasserfreiem NH_3 zum Ammoniumsalz $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}-\text{NH}_4^+$. Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ mit einer äquimolaren Menge NH_3 führen zum Addukt $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3$, dem physikalische Untersuchungen zufolge eine salzartige Struktur der Form $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}-\text{NH}_4^+$ zugeschrieben werden muß, obwohl es sehr instabil ist. So zersetzt es sich oberhalb von 50°C langsam in die Ausgangsverbindungen. Bei Raumtemperatur beträgt der Dampfdruck über dem Addukt etwa 5–10 Torr, so daß eine Umwandlung zum Sulfonamid auch im Vakuum erfolgen kann. Diese Zersetzungen gehen jedoch nur sehr langsam vor sich und können durch Einleiten von HCl beschleunigt werden⁶. Trägt man den Dampfdruck des Adduktes gegen seine Zusammensetzung in ein Diagramm auf, so erhält man eine Kurve, die bis zum äquimolar zusammengesetzten Produkt in etwa parallel zur Abszissenachse verläuft, dann aber exponentiell ansteigt. Löslich ist es in Wasser, in Äther dagegen ist es unlöslich und zersetzt sich beim Sieden unter Ammoniak-Abgabe. Der Schmelzpunkt kann wegen dieser Zersetzlichkeit nicht exakt bestimmt werden.

DISKUSSION DER SPEKTREN

Die IR-Spektren der neu hergestellten Substanzen zeigen charakteristische Absorptionen bei den zu erwartenden Frequenzen. Bei den Salzen sind alle Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die asymmetrischen und symmetrischen SO_2 -Valenzschwingungen, die in den CF_3S -substituierten Sulfonamiden und im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ bei 1450 bis 1300 cm^{-1} und 1240 bis 1150 cm^{-1} gefunden werden, treten bei den Salzen zwischen 1300 bis 1200 cm^{-1} und 1120 bis 1080 cm^{-1} auf. Sie bestätigen somit die von Robinson⁷, und Bellamy und Williams⁸ beobachteten

Korrelationen zwischen $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ und $\nu_s(\text{SO}_2)$, wonach die Lage der Absorptionen nur von der Elektronegativität der Liganden abhängt; sie kann jedoch nicht streng nach der von Butcher, Charalambous, Frazer und Gerrard⁹ aufgestellten Relation berechnet werden.

Die CF-Valenzschwingungen der CF_3 -Gruppen zeigen dagegen eine gute Lagekonstanz und liegen um 1235 und 1110 cm^{-1} . Im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2\cdot\text{NH}_3$ ist die NH-Valenzschwingung schwach und bei 3420 cm^{-1} zu erkennen. Das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-NH-NH}_4^+$ dagegen zeigt die für Ammoniumverbindungen typischen sehr starken und breiten Banden bei 3210 und 1455 cm^{-1} , die der NH-Valenz- und Deformationsschwingung zugeordnet werden.

^{19}F -NMR-Spektren konnten nur von den beiden CF_3S -substituierten Sulfonamiden aufgenommen werden, da die Salze in keinem der gebräuchlichen Lösungsmitteln unzersetzt gelöst werden konnten. Die beiden vermessenen Substanzen zeigen die zu erwartenden chemischen Verschiebungen. Das Signal der CF_3SO_2 -Gruppe wird im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ bei 70,3 ppm in ein Septett, im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSCF}_3$ bei 75,3 ppm in ein Quartett aufgespalten. Die CF_3S -Reste werden als Quartetts bei 49,5 bzw. 52,0 ppm beobachtet.

EXPERIMENTELLES

Nahezu alle Arbeiten wurden an einer Stock'schen Vakuumapparatur aus Duran-50 Glas durchgeführt, da es sich bei einigen Substanzen um sehr hydrolyseempfindliche Verbindungen handelte. Die IR-Spektren wurden als KBr-Presslinge bei festen Substanzen, bei flüssigen Verbindungen als Kapillarschicht zwischen KBr-Platten oder als Gas in einer 9 cm langen Glasküvette mit KBr-Fenstern mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen. ^{19}F -NMR-Spektren wurden bei 20 °C mit C_6F_6 als innerem Standard gemessen. Die Werte der chemischen Verschiebung werden in ppm, umgerechnet auf CCl_3F als Bezugssubstanz, angegeben. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem CH-5 Varian MAT mit einer Beschleunigungsspannung von 70 eV und einem Elektronenstrom von 100 μA ausgeführt. Quantitative Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Darstellung des Disilbermonamminperfluormethansulfonamid

7,45 g (50 mMol) Trifluormethansulfonamid, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, und 26,7 g (157 mMol) Silbernitrat werden jeweils in 100 cm^3 Wasser gelöst und in ein 500 cm^3 Becherglas, ausgestattet mit Magnetrührer, zusammengegeben. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren vorsichtig verdünntes Ammoniakwasser solange hinzu, bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfällt. Dabei entsteht das rein weiße lichtempfindliche Disilbermonamminperfluormethansulfonamid. Ein Überschuß an NH_4OH

ist unter allen Umständen zu vermeiden, da sonst das Silbersalz komplex in Lösung geht. Man läßt noch einige Zeit weiter rühren, weil sich dabei größere Kristalle bilden. Dann läßt man absitzen, dekantiert die überstehende klare Lösung ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Anschließend bringt man das Salz auf eine Nutsche, wäscht mit Aceton und Äther, und trocknet das Silbersalz im braunen Exsikkator, um es vor Lichteinwirkung zu schützen. Auswaage: 7,5 g (40%). $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{SAg}_2$ (379,8). Analyse: Ber.: C 3,16; N 7,4; S 8,42; F 14,95; Ag 56,8; O 8,42%. Gef.: C 3,34; N 7,58; S 9,14; F 15,56; Ag 56,7; O 7,68%.

IR-Spektrum: 3410 (m), 1578 (m), 1218 (sh), 1200 (vs), 1180 (m), 1145 (vs), 1110 (vs), 978 (s), 625 (s), 573 (ms), 519 (ms) cm^{-1} .

Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2\cdot\text{NH}_3$ mit CF_3SCl

In einem 100 cm^3 Zweihalskolben, ausgestattet mit Rückflußkühler, Magnet-rührer und Gaseinleitungsrohr werden auf 7,26 g (19,1 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2\cdot\text{NH}_3$ 14 g (103 mMol) CF_3SCl geleitet. Die Reaktion wird bei Normaldruck vorge-nommen, so daß das CF_3SCl an dem auf -50°C gekühlten Rückflußkühler kondensiert und auf das Silbersalz tropft. Der Reaktionskolben wird auf Raum-temperatur gehalten und vor Licht geschützt, um die Zersetzung des Silbersalzes durch UV-Einstrahlung zu verhindern. Nach ca. 2 Std. ist die Reaktion beendet. Die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum in drei hintereinander ge-schaltete, auf verschiedene Temperaturen gekühlte Fallen kondensiert. In der auf 0°C gekühlten Falle scheidet sich eine recht rein erscheinende weiße Substanz kristallin ab. Nach einmaligem Umkondensieren in eine andere auf 0°C gekühlte Falle erhält man sehr reines $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHSCF}_3$, wie das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigte. Auswaage: 1,7 g. Schmp.: 8°C . $\text{C}_2\text{HF}_6\text{NO}_2\text{S}_2$ (249,2). Analyse: Ber.: C 9,64; H 0,40; N 5,62; S 25,74; F 45,75; O 12,84%. Gef.: C 9,86; H 0,43; N 5,69; S 25,77; F 44,84; O 13,41%.

IR-Spektrum: 3375 (sh), 3270 (s), 2680 (w), 1427 (vs), 1320 (s), 1237 (vs), 1208 (vs), 1190 (vs), 1165 (vs), 1137 (vs), 1115 (vs), 1090 (sh), 1010 (m), 910 (vs), 826 (ms), 800 (m), 760 (s), 630 (s), 610 (s), 580 (ms), 570 (ms), 508 (m), 465 (m), 423 (m) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta_{\text{CF}_3\text{SO}_2}$, Quadruplett bei 73,5 ppm; $\delta_{\text{CF}_3\text{S}}$, Quadruplett bei 52 ppm; $J(\text{F}-\text{F}) = 2$ Hz.

Massenspektrum: [m/e , Bruchstück, relative Häufigkeit (%): 249, M^+ , 31,4; 216, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCF}_3$, 5,7; 202, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CF}_3$, 14,3; 149, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, 2,8; 133, CF_3SO_2 , 14,3; 116, CF_3SNH , 77,8; 101, CF_3S , 8,6; 97, HNSCF_2 , 22,8; 96, NSCF_2 , 11,4; 82, SCF_2 , 100; 80, SO_3 , 97,2; 78, NS_2 , 11,4; 69, CF_3 , 72,2.

In der zweiten auf -70°C gekühlten Falle scheidet sich eine gelbe Flüssigkeit ab. Diese wird ebenfalls durch fraktioniertes Kondensieren von Falle zu Falle gereinigt. Dabei werden 4,2 g reines $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ gewonnen. Dies bedeutet, daß 65% des eingesetzten Silbersalzes sich zu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ umgesetzt haben.

$C_3F_3NO_2S_3$ (349,1). Analyse: Ber.: C 10,32; N 4,01; S 27,54; F 48,96; O 9,16%. Gef.: C 9,87; N 4,40; S 27,98; F 47,81; O 10,03% (Rest).

IR-Spektrum: 1445 (m), 1420 (s), 1235 (w), 1205 (sh), 1190 (vs), 1149 (sh), 1125 (vs), 1100 (vs), 900 (m), 760 (ms), 640 (m), 617 (s), 555 (m), 530 (w), 455 (m) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta_{CF_3SO_2}$, Heptett bei 70,3 ppm; δ_{CF_3S} , Quadruplett bei 49,5 ppm; $J(F-F) = 3,4$ Hz.

Massenspektrum: [m/e , Bruchstück, relative Häufigkeit (%): 248, $CF_3SO_2NSCF_3$, 2,5; 216, $(CF_3)_2N$, 82,5; 202, $CF_3SO_2CF_3$, 15; 147, CF_3SO_2N , 22,5; 133, CF_3SO_2 , 10; 101, SCF_3 , 12,5; 82, SCF_2 , 100; 78, NS_2 , 43,6; 69, CF_3 , 97,5. Der Molekülpeak tritt nicht auf.

Die Dampfdruckkurve wurde nach der Isoteniskop-Methode gemessen, bei der der Druck vorgegeben wird, und die dazugehörige Temperatur sich einstellt. $p(\text{Torr})/T[^\circ C]$: 5/15, 19/37, 20/38, 42/53,5, 59/57, 70/65, 105/71,5, 105/72, 117/76, 165/85, 203/91, 366/105, 551/113, 742/129,5.

Die Methode der kleinsten Quadrate ergibt für die Gleichung $\log p = A/T + B$ die Konstanten $A = -2194$ und $B = 8,352$. Die Verdampfungswärme wird zu $10033 \pm 6,5$ cal Mol^{-1} ermittelt. Der extrapolierte Siedepunkt beträgt $127,9^\circ C$ und die Trouton-Konstante $25,02$ cal $K^{-1} Mol^{-1}$.

Nimmt man ein weiteres Korrekturglied gemäß $\log p = A/T + B + C \log T$ hinzu, so errechnet man für die Konstanten $A = -3153$; $B = 27,485$; und $C = -6,438$. Der neue korrigierte Siedepunkt beträgt $129,5^\circ C$, die Verdampfungswärme am Siedepunkt 9274 cal Mol^{-1} und die Trouton-Konstante $23,03$ cal $K^{-1} Mol^{-1}$.

Darstellung von $CF_3SO_2NAg_2$

1,19 g (2,87 mMol) $CF_3SO_2NAg_2 \cdot NH_3$ werden in einem 100 cm^3 Einhalbkolben eingewogen und über eine Kühlfalle an die Vakuumapparatur angeschlossen. Außerdem wird der Kolben mit Stanniolpapier umwickelt, um eine Zersetzung des Silbersalzes bei der hohen Temperatur durch Lichteinstrahlung zu verhindern. Dann wird mit Hilfe eines Ölbad 24 Std. lang auf $200^\circ C$ erhitzt. Nach 6 Std. waren 32 mg (1,87 mMol) NH_3 -Gas, das durch das IR-Spektrum eindeutig nachgewiesen werden konnte, in die Falle kondensiert, nach 24 Std. 40,7 mg, was einer Ausbeute von 83,5% entspricht. Das entstandene ammoniakfreie Silbersalz ist braun gefärbt, aber nicht zersetzt, wie das IR-Spektrum zeigt; die Banden der NH-Deformations- und Valenzschwingungen treten nicht mehr auf. $CNO_2F_3Ag_2$ (362,8). Analyse: Ber.: Ag 59,46; N 3,86%. Gef.: Ag 59,16; N 4,40%.

IR-Spektrum: 1230 (sh), 1190 (vs), 1138 (m), 1120 (ms), 1110 (sh), 1095 (s), 1088 (s), 1000 (ms), 980 (ms), 662 (w), 626 (ms), 612 (ms), 575 (m), 540 (w), 522 (m) cm^{-1} .

Umsetzung von $CF_3SO_2NAg_2$ mit CF_3SCl

Für diese Reaktion wird die gleiche Apparatur benutzt, wie schon bei der Umsetzung von $CF_3SO_2NAg_2 \cdot NH_3$ mit CF_3SCl . Es werden 3 g (8,3 mMol) $CF_3SO_2NAg_2$ eingewogen und 4,1 g (30 mMol) CF_3SCl aufkondensiert. Nach zweistündiger Reaktionsdauer ist die Umsetzung beendet, und alle flüchtigen Produkte werden im Vakuum in die vorgeschalteten gekühlten Fallen destilliert. In der auf $-50^\circ C$ gekühlten Falle sind 2,6 g einer leicht gelb gefärbten Flüssigkeit auskondensiert, die durch IR- und ^{19}F -NMR-Spektren als $CF_3SO_2N(SCF_3)_2$ in hoher Reinheit charakterisiert werden konnte. In der auf $-196^\circ C$ gekühlten Falle sammelt sich das unumgesetzte CF_3SCl , etwa 2 g. Auswaage: 2,6 g (85%).

Darstellung von Quecksilbertrifluormethansulfonamid

7,45 g (50 mMol) Trifluormethansulfonamid werden in wenig Wasser gelöst. Zu dieser Lösung läßt man eine ebenfalls wässrige Lösung aus 8,1 g (25 mMol) Quecksilber(II) nitrat unter Rühren zulaufen. Aus den vereinigten Lösungen fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach vollständiger Fällung nach einigem Rühren auf eine Nutsche gebracht und mit viel Wasser nachgewaschen wird. Das Salz löst sich nicht in Wasser und nur sehr wenig in Aceton. Auswaage: 11,85 g (95,5%). $C_2H_2F_6HgN_2O_4S_2$ (496,8). Analyse: Ber.: C 4,83; H 0,42; N 5,63; S 12,91; F 22,95%. Gef.: C 3,64; H 1,00; N 5,63; S 11,3; F 19,6%. Da das Salz nicht durch Umkristallisieren oder Sublimieren gereinigt werden kann, ist es durch wahrscheinlich mitgefälltes Nitrat verunreinigt.

IR-Spektrum: 3600 (w), 3500 (w), 3310 (s), 1600 (w), 1300 (s), 1215 (s), 1194 (s), 1120 (s), 987 (ms), 803 (m), 720 (w), 675 (w), 627 (ms), 570 (m), 551 (w), 521 (sh), 493 (ms) cm^{-1} .

Umsetzung des $(CF_3SO_2NH)_2Hg$ mit CF_3SCl

In einer Glasbombe wurden zu 4,965 g (10 mMol) $(CF_3SO_2NH)_2Hg$ 2,73 g (20 mMol) CF_3SCl aufkondensiert, die Bombe wurde abgeschmolzen und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 20 Tagen war die Gelbfärbung verschwunden, so daß die Reaktion beendet war. Beim Öffnen des Bombenrohrs und Herausdestillieren des Inhalts wurde nach der Reinigung durch fraktionierte Kondensation reines $CF_3SO_2NHSCF_3$ gefunden. Auswaage: 1 g (25%).

Umsetzung des $CF_3SO_2NAg_2$ mit $COCl_2$

Auf 3,63 g (10 mMol) $CF_3SO_2NAg_2$ wurden 1,1 g (11 mMol) $COCl_2$ in einer Glasbombe aufkondensiert. Die Bombe wurde abgeschmolzen, aufgetaut und ca. 24 Std. auf $80^\circ C$ erwärmt. Beim Öffnen der Bombe wurden 0,5 g flüchtige Substanzen gefunden. Der Hauptanteil erwies sich nach der Reinigung durch fraktionierte Kondensation als CF_3SO_2NCO . Auswaage: 0,3 g (17%). Schmp.: $-25^\circ C$; Sdp.: $72^\circ C$.

^{19}F -NMR-Spektrum: Singulett bei 77,6 ppm.

IR-Spektrum: 2262 (vs), 1434 (s), 1360 (ms), 1240 (s), 1140 (s), 779 (m), 741 (ms), 642 (s), 592 (m), 470 (w) cm^{-1} .

Umsetzung des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2$ mit CSCl_2

Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ wurde aus 3,63 g (10 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2$ und 1,15 g (10 mMol) CSCl_2 nach Reinigen der flüchtigen Produkte $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ gewonnen. Auswaage: 0,17 g (7,9%). Schmp.: -15°C bis -20°C ; Sdp.: $112,1^\circ\text{C}$.

^{19}F -NMR-Spektrum: Singulett bei 76,8 ppm.

IR-Spektrum: 2992 (vw), 1990 (m), 1905 (vs), 1429 (s), 1337 (vs), 1242 (s), 1012 (m), 945 (w), 770 (w), 670 (s), 604 (ms), 527 (m) cm^{-1} .

Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2\cdot\text{NH}_3$

In einem 250 cm^3 Einhalskolben wurden 7,3 g (49 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ eingewogen. Der Kolben wurde an der Vakuumapparatur evakuiert und das Gesamtvolumen bestimmt. Anschließend wurde Ammoniak portionsweise eingeleitet, und der Dampfdruck über dem Sulfonamid bzw. dem Addukt vor und nach dem Einstellen des Gleichgewichts bei Raumtemperatur gemessen. Aus der Druckdifferenz und dem bekannten Volumen der Apparatur konnte die Menge des absorbierten NH_3 berechnet werden. Der Druck wurde in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Adduktes bestimmt, indem zunächst das Gas bis zum Normaldruck eingeleitet und anschließend zur Überprüfung der gefundenen Werte wieder abgesaugt wurde. Die sich dabei ergebenden Mengenverhältnisse wurden gegeneinander in ein Diagramm aufgetragen, wobei die Menge des absorbierten NH_3 auf 1 Mol vorgelegtes $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ umgerechnet wurde. Absorbierten NH_3 (Mol)/Druck d. NH_3 (Torr): 0,047/3,5; 0,162/4,5; 0,437/4,5; 0,715/5,5; 1,191/34; 1,377/60; 1,610/98; 1,755/174; 1,859/234; 1,997/319; 2,196/434; 2,446/700; 1,729/173; 1,415/68; 1,241/36; 1,133/22; 1,053/16; 0,985/13,5; 0,867/8.

IR-Spektrum des Adduktes: 3375 (sh), 3210 (s, br), 3100 (sh), 2770 (m, br), 1680 (w, br), 1455 (ms, br), 1262 (s, br), 1209 (s), 1177 (vs, br), 1095 (sh), 977 (s), 748 (w), 628 (s), 568 (m), 502 (m, br) cm^{-1} .

LITERATUR

- 1 T. GRAMSTAD UND R. N. HASZELDINE, *J. Chem. Soc.*, (1956) 173.
- 2 H. W. ROESKY, G. HOLTSCHNEIDER UND H. H. GIERE, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 252.
- 3 H. W. ROESKY UND H. H. GIERE, *Z. Naturforsch.*, 25b (1970) 773.
- 4 E. BEHREND UND A. HAAS, *Chem. Z.*, 94 (1970) 569.
- 5 A. HAAS UND M. E. PEACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338 (1965) 299.
- 6 H. NIEDERPRÜM UND J. N. MEUSSDOERFFER, *Chem. Z.*, 96 (1972) 582.
- 7 E. A. ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 39 (1967) 247.
- 8 L. J. BELLAMY UND R. L. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (1957) 863.
- 9 F. K. BUTCHER, J. CHARALAMBOUS, M. J. FRAZER UND W. GERRARD, *Spectrochim. Acta*, 23A (1967) 2399.
- 10 E. BEHREND UND A. HAAS, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 83.