

Received: January 3, 1978

ACYL-SULFURDIFLUORIDE-DIIMIDES

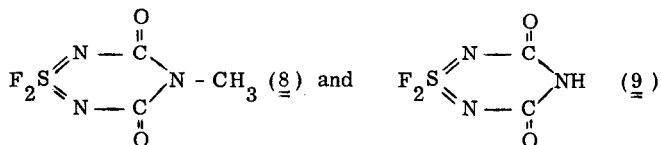
I. STAHL, R. MEWS and O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

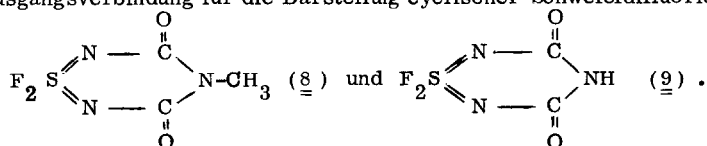
SUMMARY

$R_3SiNSF_2NSiR_3$  (1) reacts with  $(CF_3CO)_2O$  and  $COF_2$  to give the acyl derivatives  $CF_3CONSF_2NCOCF_3$  (3) and  $COFNSF_2NCOF$  (5),  $R_3SiNSF_2NCNSF_2NSiR_3$  (6), and  $COFNSF_2NCNSF_2NCOF$  (7). The intermediates  $CF_3CONSF_2NSiR_3$  (2) and  $COFNSF_2NSiR_3$  (4) are characterised by nmr-spectroscopy. (5) serves as a starting material for the preparation of cyclic sulfurdifluoride-diimides, e.g.



ZUSAMMENFASSUNG

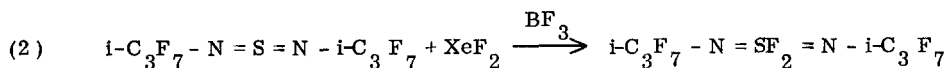
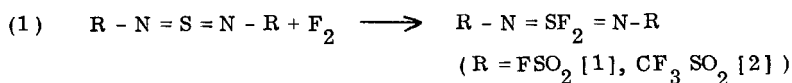
$R_3SiNSF_2NSiR_3$  (1) reagiert mit  $(CF_3CO)_2O$  und  $COF_2$  zu den Acyl-Derivaten  $CF_3CONSF_2NCOCF_3$  (3) bzw.  $COFNSF_2NCOF$  (5),  $R_3SiNSF_2NCNSF_2NSiR_3$  (6) und  $COFNSF_2NCNSF_2NCOF$  (7). Die Zwischenprodukte  $CF_3CONSF_2NSiR_3$  (2) und  $COFNSF_2NSiR_3$  (4) werden durch ihre KMR-Spektren charakterisiert. (5) dient als Ausgangsverbindung für die Darstellung cyclischer Schwefeldifluoriddiimide, z.B. von



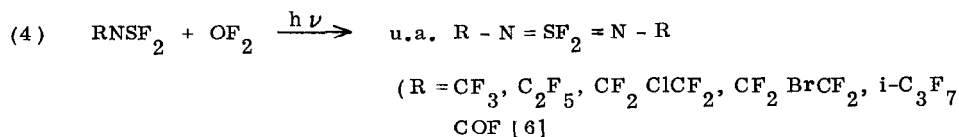
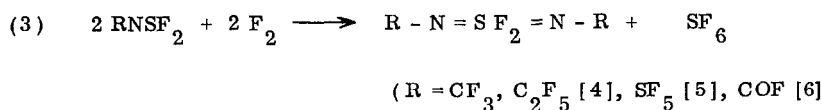
## EINLEITUNG

Als Synthesemöglichkeiten für Schwefeldifluoridimide  $R-N=SF_2=N-R$  sind in der Literatur beschrieben:

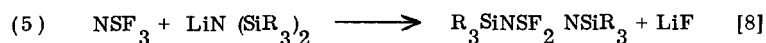
a) die Fluorierung von Schwefeldiimiden mit elementarem Fluor oder  $XeF_2$ :



b) die Umsetzung von Schwefeldifluoridimiden mit elementarem Fluor oder  $OF_2$ :



Auf diese Weise lassen sich symmetrische Schwefeldifluoridimide darstellen, in denen die Gruppen R sehr oxidationsbeständig sind. Einen entscheidenden Fortschritt in der Chemie der Schwefeldifluoridimide bedeutete deshalb die Synthese des  $R_3SiNSF_2NSiR_3$ :



(1)

Hier hat man eine Ausgangsverbindung, aus der sich durch Spaltung der Si-N-Bindung eine ganze Reihe weiterer  $-N=SF_2=N-$  Derivate darstellen lassen sollte. Die bisherigen Umsetzungen haben gezeigt, daß die Reaktionen von (1) zu zwei verschiedenen Substanzklassen führen können. Mit  $SF_4$  und  $OSF_4$  erhalten wir z.B. Derivate des  $NSF_3$ , mit  $P_2O_3F_4$  die entsprechend substituierten Schwefeldifluoridimide.

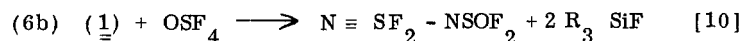
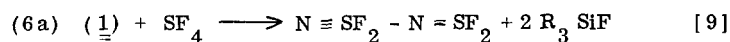




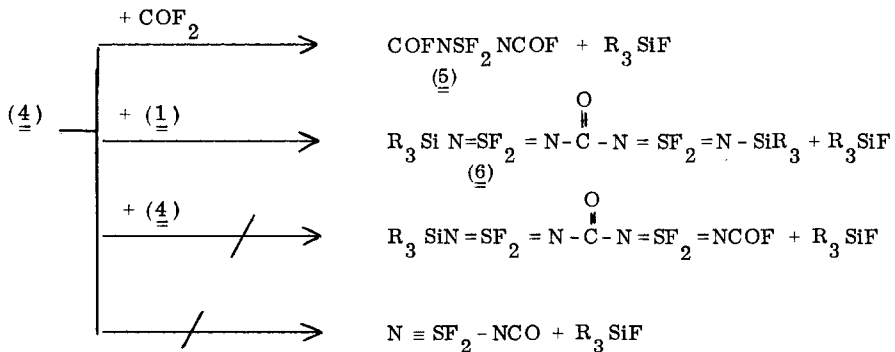
TABELLE 1

Chemische Verschiebungen  $\delta_{SF_2}$  symmetrischer und asymmetrischer Schwefeldifluoriddiimide

$R_1$	Sym 1		Asym		Sym 2	
	$R^1-N=SF_2=N-R^1$	Differenz	$R^1-N=SF_2=N-R^2$	Differenz	$R^2-N=SF_2=N-R^2$	
	$\delta_{SF_2}$		$\delta_{SF_2}$		$\delta_{SF_2}$	
$Me_3Si$	+ 77,4	12,6	+ 65,8	12,0	+ 53,8	$COCF_3$
$Me_3Si$	+ 77,4	14,1	+ 63,3	13,3	+ 50,0	$COF$
$Me_3Si$	+ 77,4	(10,2)	+ 67,2 <sup>++</sup>	(6,8)	+ 60,4 <sup>+</sup>	$POF_2$
$C_2F_5$	+ 63,3	6,7	+ 56,6	6,6	+ 50,0	$COF$
$i-C_3F_7$	+ 67,4	8,9	+ 58,5	8,5	+ 50,0	$COF$

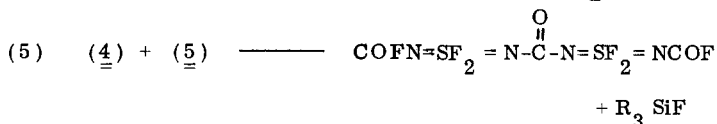
(Stand.:  $CFCl_3$  int.;  $CFCl_3$  ext.;  $^{++}R_3SiOPOF_2$  int.)

Der weitere Ablauf wird durch die Mengenverhältnisse der beiden Reaktionspartner bei vier Konkurrenzreaktionen formal als zweiter Reaktionsschritt in Betracht, von denen die letzten beiden nicht beobachtet werden:



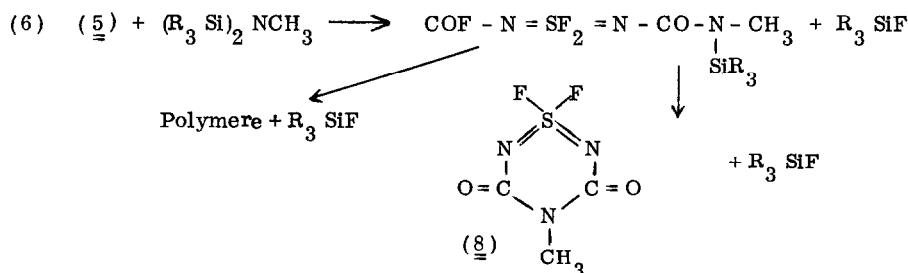
Ein großer Überschuss an  $COF_2$  führt in hohen Ausbeuten zu (5). Bei einem Überschuss (1) reagiert das zunächst gebildete (4) in einer langsamen Reaktion (mehrere Tage) zu (6). (6) ist eine viskose Flüssigkeit und läßt sich destillativ von (1) trennen.

Bei einem Überschuß an  $\text{COF}_2$  kann ein weiteres Harnstoffderivat isoliert werden, es entsteht durch Reaktion von (4) mit bereits gebildetem (5):

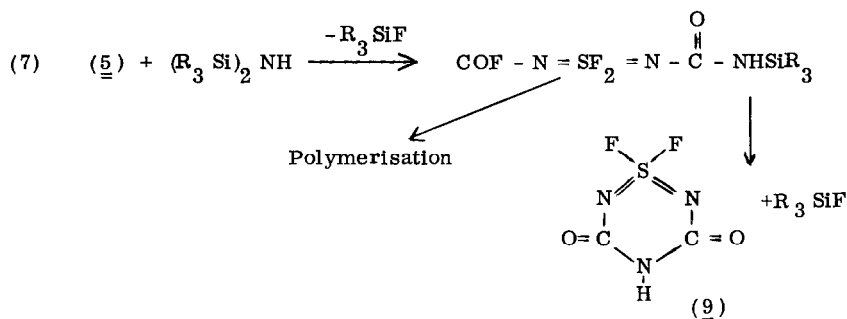


Das N,N'-Bis (fluorformyl) Schwefeldifluoridimid (5) besitzt mit den beiden Fluorformylgruppen und der  $\text{SF}_2$ -Gruppe drei reaktive Zentren. Es wird erwartet, daß die S(VI)-gebundenen Fluoratome reaktionsträger sind als die der Formylgruppen, (5) sollte also mit geeigneten Reaktionspartnern Cyclisierungsreaktionen eingehen.

Mit  $\text{H}_2\text{O}$  tritt Abbau des Moleküls zum Sulfamid ein, mit  $(\text{R}_3\text{Si})_3\text{N}$  erfolgt keine Reaktion, während mit  $\text{R}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  Polymerisation beobachtet wird. Mit  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  tritt zwar auch hauptsächlich Polymerisation ein, in geringen Ausbeuten bildet sich mit (8) das erste bekannte cyclische Schwefeldifluoridimid:



Mit  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NH}$  läßt sich in analoger Umsetzung in noch geringerer Ausbeute die entsprechende NH-Verbindung synthetisieren:

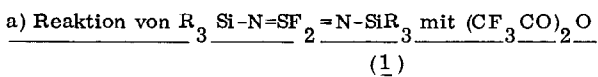


Die Substanz (9) entsteht ebenfalls in kleineren Mengen bei der Reaktion von (1) mit  $\text{OCF}_2$  (vermutlich durch Spuren von Verunreinigungen).

In den IR-Spektren von (8) und (9) ordnen wir versuchsweise die Banden bei 1358 und 1205  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 1370 und 1258/1242  $\text{cm}^{-1}$  der  $\nu_{\text{as}}$  (NSN) und  $\nu_{\text{sym}}$  (NSN) zu,  $\nu_{\text{as}}$  (SF)  $\nu_{\text{sym}}$  (SF) liegen bei 887 und 860  $\text{cm}^{-1}$  bzw. 880 und 840  $\text{cm}^{-1}$ . (9) liegt vermutlich als Tautomeres der NH- und O-H-Form vor, wie das Auftreten mehrerer Banden im Bereich 3100 - 3430  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Wegen seiner geringen Löslichkeit konnte von (9) kein KMR-Spektrum aufgenommen werden, bei (8) liegt  $\delta_{\text{SF}}$  mit +50,8 ppm an der (Hochfeld) Ge des Bereichs, der auch für acyclische Schwefeldifluoridimide charakteristisch ist. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

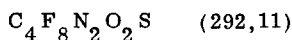
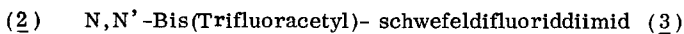
#### EXPERIMENTELLES

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 180 bzw. 325, die  $^{19}\text{F}$ -KMR-Spektre ( $\text{CFCl}_3$  int. Stand.) mit einem Bruker E-60- und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH-5-Gerät vermessen. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.



In einem 300 ml Monelzylinder werden 5,0 g (21 mMol) (1) vorgelegt und 13,0 g (65 mMol)  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$  dazukondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 48 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Mehrmaliges Fraktionieren über ein Kühlfallensystem  $-45^\circ\text{C}/-1$  ergibt 4,1 g  $\text{CF}_3\text{CONSF}_2\text{NCOCF}_3$  (3) (69 % Ausbeute).

Eine entsprechende Umsetzung mit äquimolaren Mengen der beiden Ausgangsverbindungen ergibt neben unumgesetztem (1) und bereits gebildetem (3) die nicht isolierte Zwischenverbindung  $\text{R}_3\text{SiNSF}_2\text{NCOCF}_3$  (2)



ber.:	C 16,45	F 52,03	N 9,59	S 10,98
gef.	C 16,59	F 52,1	N 9,63	S 10,82

Dampfdruckkurve:

( 12 Werte im Temperaturbereich 55,5° C bis 110,5° C)

$$\log p = -2264/T + 8,77, \text{ Kp} \cdot 742 \text{ mm Hg}/23^{\circ}\text{C} = 110,5^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Kp} \cdot 760 \text{ (extrapoliert)} = 111,2^{\circ}\text{C}$$

$$\text{molare Verdampfungsenthalpie } \Delta H_v = 43,5 \text{ KJ/Mol}$$

$$\text{molare Verdampfungsentropie } \Delta S_v = 113 \text{ J/Mol} \cdot \text{Grad}$$

$$\text{<sup>19</sup>F-NMR: } \delta_{\text{SF}_2} = 53,8 \text{ ppm (sept.)}; \delta_{\text{CF}_3} = -77,1 \text{ ppm (t)}; \delta_{\text{F-F}} = 0,5 \text{ Hz}$$

IR (Gas [cm<sup>-1</sup>]): 1768 st  $\nu_{\text{CO}}$ , 1512 w, 1342 st, 1255 vst, 1230 vst, 1193 vst,  
1054 st, 878 m (Sch), 864 m, 846 st, 812 w, 717 m, 514 w

Massenspektrum (m/e (rel. Intensität) ) :

223 (M-CF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (100), 195 (M-COCF<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (11,1), 112 SF<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>  
(27,0), 97 COCF<sub>3</sub><sup>+</sup> (12,7), 92 CF<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup> (57,9), 76 CF<sub>2</sub>CN<sup>+</sup> (11,9),  
70 SF<sub>2</sub><sup>+</sup> (12,7), 69 CF<sub>3</sub><sup>+</sup> (93,7), 50 CF<sub>2</sub><sup>+</sup> (11,9), 46 NS<sub>2</sub><sup>+</sup> (16,7),  
44 CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (14,3), 28 CO<sup>+</sup> (18,3), restliche Peaks unter 10 %

N-Trifluoracetyl-N'-trimethylsilyl-schwefeldifluoridimid (2) -

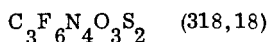
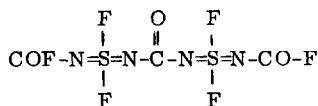
$$\text{<sup>19</sup>F-KMR (int. CFCl}_3\text{, int. TMS): } \delta_{\text{SF}_2} = +65,8 \text{ ppm}; \delta_{\text{CF}_3} = -77,0 \text{ ppm}$$

$$\text{<sup>1</sup>H-KMR: } \delta_{\text{CH}_3} = +0,2 \text{ ppm} \cdot \text{Keine Kopplung feststellbar.}$$

b) Reaktion von (1) mit COF<sub>2</sub>

In einem typischen Ansatz werden 10,0 g (41 mMol) (1) in einem 150 ml-Monelzylinder vorgelegt und 15,8 g (239 mMol) COF<sub>2</sub> dazukondensiert. Das Reaktionsgefäß verbleibt 48 Stunden bei Raumtemperatur. Fraktionierung des Reaktionsgemisches über Kühlfallen (1. -65° C, 2. -196° C) bei 10<sup>-2</sup> Torr ergibt 5,2 g COFNSF<sub>2</sub>NCOF (5), entsprechend 66 % Ausbeute, bezogen auf eingesetztes (1). Die physikalischen und spektroskopischen Daten der Substanz [ 6 ] werden bestätigt. Im Reaktionsgefäß bleibt ein brauner, nicht

charakterisierter Festkörper zurück. Eine Sublimation des Festkörpers gelang nicht, jedoch konnten hierbei geringe Mengen einer weiteren Verbindung isoliert werden, die in der hinter der Sublimationsapparatur geschalteten Kühlfalle kondensierte. Spektroskopische Untersuchungen sowie Analyse ergaben, daß es sich hierbei um  $\text{COFNSF}_2 = \text{NCONSF}_2\text{NCOF}$  (7) handelt, mp.  $18^\circ\text{C}$ .



ber.	C 11,32	F 35,83	N 17,61	S 20,15
gef.	C 11,10	F 36,9	N 17,75	S 19,98

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{SF}_2} = 51,2$  ppm (d);  $\delta_{\text{COF}} = 17,9$  ppm (breite Bande, bei Raumtemperatur nicht aufgespalten)  $^4J_{\text{F-F}} = 9,5$  Hz

IR (Kap. Film) 1845 m (Sch), 1812 st  $\nu\text{CO}$  endständig, 1740 m (Sch), 1715 m  $\nu\text{CO}$  mi ständig, 1285 st (breit, Sch), 1247 st, 1150 st, 1088 m, 849 m, 768 m 690 w, 656 w

Massenspektren (E.I.): 318  $\text{M}^+$  (0,9), 192  $(\text{M-NSF}_2\text{NSO})^+$  (15,2), 173  $\text{FCONSF}_2\text{NCO}^+$  (100), 112  $\text{SF}_2\text{NCO}^+$  (59,2), 70  $\text{SF}_2^+$  (77,4), 65  $\text{NSF}^+$  (15,9), 47  $\text{COF}^+$  (54,9), 46  $\text{NS}^+$  (4) 28  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  (49,4), restliche Peaks unter 15 %.

F.I.: 318  $\text{M}^+$  (100), 192  $(\text{M-NSF}_2\text{NCO})^+$  (17,3), 173  $\text{FCONSF}_2\text{NCO}^+$  (8,7), 126  $\text{NSF}_2\text{N}$  (11,8)

Bei einem weiteren Versuch wurden äquimolare Mengen (10,0 g  $\text{R}_3\text{SiNSF}_2\text{NSiR}_3$  und 2,9 g  $\text{COF}_2$ ) wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht. Ein  $^{19}\text{F}$ -KMR-Übersichtsspektrum (int.  $\text{CFCl}_3$ ) ergab nach drei Tagen, daß neben unumgesetzter Ausgangsverbindung und wenig  $\text{COFNSF}_2\text{NCOF}$  bei der fraktionierten Kondensation zwei weitere Verbindungen in der ersten Kühlfalle (4,8 g) kondensiert waren. Ein Doublett bei + 63,3 ppm sowie eine breite, bei Raumtemperatur nicht aufgespaltene Bande bei -11,7 ppm ( $J = 15$  Hz, Intensität 1 : 1) werden der bisher nicht iso-



lierten Zwischenverbindung  $\text{COFNSF}_2\text{NSiR}_3$  (4) zugeordnet, ein weiteres Singulett bei +64,2 ppm stellt die Verschiebung der beiden äquivalenten  $\text{SF}_2$ -Gruppen von  $\text{R}_3\text{SiNSF}_2\text{NCONSF}_2\text{NSiR}_3$  (6) dar.

Nach mehreren Tagen konnte die Zwischenverbindung nicht mehr nachgewiesen werden. Nach Absaugen bei  $10^{-2}$  Torr verblieb (6) als viskose Flüssigkeit. (6) konnte spektroskopisch eindeutig identifiziert werden:

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{SF}_2} = +64,2$  ppm (s)

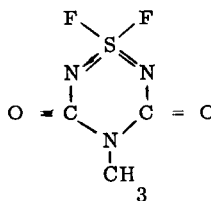
$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{CH}_3} = +0,3$  ppm (s)

IR (Kap. Film): 2985 w, 2910 vw, 1700 st(Sch), 1680 st  $\nu_{\text{CO}}$ , 1445 st, 1260 vst, 1240 vst (Sch), 1128 w, 1040 m, 975 w, 853 vst, 785 st

Massenspektrum (m/e (rel. Intensität)): 355  $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$  (100), 199  $\text{R}_3\text{SiNSF}_2\text{NCO}^+$  (72,5), 147  $\text{R}_3\text{SiOSiR}_2^+$  ? (50,6), 100  $\text{R}_2\text{SiNCO}^+$  (14,3), 77  $\text{R}_2\text{SiF}^+$  ? (64,3), 73  $\text{R}_3\text{Si}^+$  (45,6), 47 ? (28,0), 46  $\text{NS}^+$  (27,5), (nur intensitätsstarke Peaks angegeben)

c) Reaktion von (5) mit  $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu 6,2 g (32,3 mMol) (5) in 10 ml n-Hexan werden 7,2 g (41,1 mMol)  $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$  innerhalb einer Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  zugetropft. Nach 6 Stunden Rühren wird das inzwischen auf  $+10^\circ\text{C}$  erwärmte Kühlbad entfernt und weitere 2 Stunden gerührt. Danach wird bei  $10^{-4}$  Torr abgezogen. Aus dem dickflüssigen Rückstand kristallisieren innerhalb von einigen Tagen 0.3 g rhombische Kristalle von



Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Waschen mit n-Hexan

mp.:  $159^\circ\text{C}$

Ausbeute: 5 %

$\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (183,14)

ber.: C 19,68 H 1,65 F 20,75 N 22,94 S 17,47 O 17,51

gef.: C 19,75 H 1,63 F 21,2 N 23,06 S 17,06

$^{19}\text{F}$ -KMR und  $^1\text{H}$ -KMR (5%ig in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{SF}_2} = +50,8 \text{ ppm (q)}$

$\delta_{\text{CH}_3} = +3,35 \text{ ppm (t)}$ ,  $J_{\text{HF}} = 0,9 \text{ Hz}$

Massenspektrum (m/e (rel. Intensität)):

183  $\text{M}^+$  (1,0), 155  $(\text{M}-\text{CO})^+$  (11,3), 141  $(\text{M}-\text{NCO})^+$  (22,6), 135  $\text{NCOsfNCO}^+$  (8,2),  
 127  $(\text{M}-\text{N}_2\text{CO})^+$  (100), 126  $\text{NSF}_2\text{NCO}^+$  (12,3), 112  $\text{SF}_2\text{NCO}^+$  (40,0), 93  $\text{SFNCO}^+$  (11,3)  
 85  $\text{CONCH}_3\text{CO}^+$  (17,4), 84  $\text{NSF}_2^+$  (10,3), 70  $\text{SF}_2^+$  (44,1), 65  $\text{NSF}^+$  (11,8),  
 57  $\text{CONCH}_3^+$  (29,2), 56  $\text{CONCH}_2^+$  oder  $\text{N}_2\text{CO}^+$  (62,6), 51  $\text{SF}^+$  (29,2), 47 ? (16,9)  
 46  $\text{NS}^+$  (41,0), 43  $\text{HNCO}^+$  (14,9), 42  $\text{NCO}^+$  (12,3)

IR (KBr-Preßling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2970 w, 1764 w, 1720/1690 vst, 1465 m, 1440 st, 1423  
 1358/1342 vst, 1290 vst, 1205 vst, 1129 w, 1087 st, 1055 m, 973 m-w, 887 vst(Sch),  
 860 vst, 731 st, 719 st, 641 m, 522 m-w, 475 w, 452 m, 432 w, 381 w, 350 w

d) Reaktion von (5) mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$

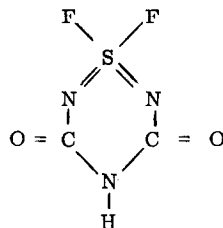
In einem 100 ml-Kolben werden zu 4,0 g  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  in 50 ml n-Hexan 4,6 g  $\text{COFNSF}$   
 $\text{NCOF}$  kondensiert und nach langsamen Auftauen auf Raumtemperatur 16 Stunden gerül  
 Nach Abziehen der flüchtigen Produkte sublimiert

Ausbeute: sehr gering

$\text{C}_2\text{HF}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (169,11)

ber.: C 14,21 H 0,60 S 18,92

gef.: C 14,36 H 0,70 S 19,01



bei  $100^\circ\text{C}$  während mehrerer Te

IR (KBr-Preßling) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3430 w (br., Sch), 3215 m (br), 3105 m, 2930 w,  
 2855 w, 1780 st (Sch), 1725 vst(br), 1525 w, 1432 w, 1370 st, 1330 m, 1258/1242 st,  
 1169 st, 1148 st, 977 m, 928 m, 880 st, 840 st, 800 m, 726 m, 660 w, 645 w, 550 w,  
 535 w, 467 w, 452 m, 438 m, 362 w

Massenspektrum (m/e (rel. Intensität)): 169  $\text{M}^+$  (25,0), 127  $(\text{M}-\text{NCO})^+$  (95,0),  
 126  $\text{NSF}_2\text{NCO}^+$  (100), 112  $\text{SF}_2\text{NCO}^+$  (10,8) 93  $\text{SFNCO}^+$  (11,3), 85  $\text{HNSF}_2^+$  ? (32,5),  
 84  $\text{NSF}_2^+$  (41,7), 77  $(\text{NSF})^+$  (18,3), 70  $\text{SF}_2^+$  (58,3), 65  $\text{NSF}^+$  (30,8), 51  $\text{SF}^+$  (28,3),  
 46  $\text{NS}^+$  (52,5), 43  $\text{HNCO}^+$  (72,5), 42  $\text{NCO}^+$  (47,5)

## LITERATUR :

- [1] H.W. Roesky und D.P. Babb  
Angew. Chem. 81, 494 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 8, 510 (1969)
- [2] H.W. Roesky und G. Holtschneider  
Z. anorg. allg. Chem. 378, 168 (1970)
- [3] J. Varwig und R. Mews  
J. Chem. Research (S) 1977, 245
- [4] M. Lustig und J.K. Ruff  
Inorg. Chem. 4, 1444 (1965)
- [5] A.F. Clifford und G.R. Zeilenga  
Inorg. Chem. 8, 1789 (1969)
- [6] I. Stahl, R. Mews und O. Glemser  
Chem. Ber. 110, 2398 (1977)
- [7] I. Stahl, R. Mews und O. Glemser  
J. Fluorine Chem. 7, 55 (1976)
- [8] O. Glemser und J. Wegener  
Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. Int. Ed (Englisch) 9, 309 (1970)
- [9] R. Höfer und O. Glemser  
Angew. Chem. 85, 1105 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. (Englisch) 12, 1000 (1973)
- [10] O. Glemser und R. Höfer  
Z. Naturforsch. 29b, 121 (1974)
- [11] O. Glemser, J. Wegener und R. Höfer  
Chem. Ber. 105, 474 (1972)
- [12] I. Stahl und R. Mews, noch unveröffentlicht