

Received: April 10, 1978

SHORT COMMUNICATION

N- und O-(Trifluormethylsulfonyl)hydroxylamin

VERONIKA KELLNER und CLAUS BLIEFERT*

Fachbereich Chemie der Fachhochschule Münster,
4430 Steinfurt-Burgsteinfurt (West Germany)

In der Reihe der Perfluoralkylsulfonyl-Verbindungen sind bisher noch keine Hydroxylamin-Derivate beschrieben worden [1]. Überhaupt kennt man nur wenige einfache RSO_2 -substituierte Hydroxylamine, nämlich neben einigen Aryl-Derivaten [2] nur die Hydroxamsäuren RSO_2NHOH für $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ($n = 0$ [3]; 1, 2, 3 [4]), $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ [5] und H_2N [6], die alle gemäß

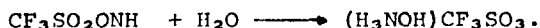


aus den entsprechenden Sulfonylchloriden gewonnen werden konnten. Da überdies unseres Wissens auch keine O-Derivate des Hydroxylamins der Form RSO_2ONH_2 bekannt sind, schien eine Untersuchung der Reaktionen von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit H_2NOH bzw. $(\text{H}_3\text{NOH})\text{Cl}$ von Interesse.

In Äthanol gelöstes überschüssiges Hydroxylammoniumchlorid reagiert bei ca. 70°C nach etwa 6 Stunden mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ fast vollständig zu einer einzigen fluorhaltigen Flüssigkeit [$\delta(^{19}\text{F}) = 78.6$ ppm]: O-(Trifluormethylsulfonyl)hydroxylamin, 1. $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{ONH}_2$ ist ein in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton und Äther lösliches, in CCl_4 und CHCl_3 schwer lösliches farbloses Öl. Die Zersetzung von 1 im Vakuum bei ca. 180°C liefert als gasförmige Zersetzungsprodukte CF_3H , NH_3 , N_2 und H_2O (SO_2 konnte nicht beobachtet werden); der Rückstand enthielt SO_3 -Gruppen enthaltende Verbindungen, die nicht weiter untersucht worden sind. In Anwesenheit von Wasser scheiden sich aus 1

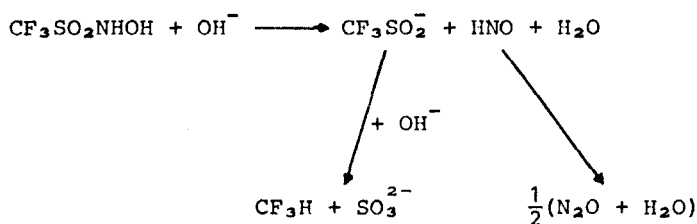
* Korrespondenz-Autor

nach wenigen Tagen farblose hygroskopische Kristalle ab:

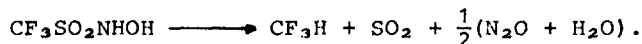


Hydroxylammonium-trifluormethylsulfonat wurde aufgrund seines IR-Spektrums [7] identifiziert. Auch in alkalischen wäßrigen Lösungen zersetzt sich 1 zu Trifluormethylsulfonat und H_2NOH bzw. dessen Zersetzungsprodukten.

Bei der Reaktion von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit in Äthanol gelöstem Hydroxylamin entstehen zwei CF_3 -Gruppen enthaltende flüssige Verbindungen: das bereits auf anderem Weg erhaltene O-Derivat 1 und eine weitere fluorhaltige Verbindung [$\delta(^{19}\text{F}) = 87.8$ ppm]. Bereits dieses Gemisch der beiden Verbindungen besitzt mehrere Eigenschaften, die es gestatten, die neben 1 vorliegende neue Verbindung als $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHOH}$ (2) zu identifizieren (osmometrisch in Aceton bestimmte Molmasse: 170, ber. 165). Zum einen zeigt N-(Trifluormethylsulfonyl)hydroxylamin die für Hydroxamsäuren typische Farbreaktion mit Fe^{3+} -Ionen. Zum anderen bildet 2, wie die anderen Sulphydroxamsäuren, in alkalischem Medium mit $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ den charakteristischen permanganatfarbenen Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2-}$ [8], was auf die Bildung von HNO bzw. NO^- zurückzuführen ist.



Das bei der alkalischen Hydrolyse entstehende Trifluormethylsulfinat [$\delta(^{19}\text{F}) = 83.0$ ppm] geht bei längerer Einwirkung von Lauge in CF_3H und Sulfit über (vgl. auch [9]). Im Vakuum zersetzt sich 2 bei etwa 200°C gemäß



In den Reaktionsprodukten von H_2NOH und $(\text{H}_3\text{NOH})\text{Cl}$ mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ blieben stets noch kleiner Mengen an $(\text{H}_3\text{NOH})\text{Cl}$ und $(\text{H}_3\text{NOH})\text{CF}_3\text{SO}_3$ gelöst; es war uns nicht möglich, diese Salze

durch Destillation oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln abzutrennen.

Das Massenspektrum von 1 enthält zwar nur zu erwartende Bruchstücke, diese sind jedoch nicht aussagekräftig. Im IR-Spektrum von 1 (in CCl_4) lassen sich durch Vergleich mit einigen Trifluormethylsulfonaten folgende Absorptionen zuordnen: $\nu_{\text{S,as}}(\text{SO}_3) = 1040, 1260$, $\nu_{\text{S,as}}(\text{CF}_3) = 1180, 1235$, $\delta_{\text{S}}(\text{CF}_3) = 655, 773 \text{ cm}^{-1}$. Da uns eine Trennung der beiden Isomeren durch Destillation wegen der Zersetzlichkeit der Verbindungen nicht gelang, konnte kein IR-Spektrum von reinem 2 erhalten werden.

Experimentelles

Ausgangssubstanzen: Hydroxylamin wurde nach der Methode von Lecher und Hoffmann [10], Trifluormethylsulfonylchlorid durch Oxidation von CF_3SCl mit Chlor in Anwesenheit von Wasser dargestellt [9].

Geräte und Meßtechnik: Die NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HFX 60 der Firma Bruker Physics bei 56.4 MHz aufgenommen. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Spektrometer 257 der Firma Perkin Elmer. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem Varian MAT-Spektrometer, Modell CH 5 durchgeführt.

Herr Prof. Dr. mult. A. Haas hat uns für diese Arbeit CF_3SCl zur Verfügung gestellt. Herr Dr. W. Gombler hat uns bei der Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren und in zahlreichen Diskussionen unterstützt. Herr Ing. (grad.) K. Brink hat einige wichtige Vorversuche zu dieser Arbeit durchgeführt. - Ihnen allen sei an dieser Stelle gedankt.

1 Vgl. z. B. A. Haas in "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Aufl., Bd. 9, Ergänzungswerk. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

2 H. Metzger in Houbn-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

- 3 K. Brink, W. Gombler und C. Bliefert, Z. Anorg. Allg. Chem., 429 (1977) 255.
- 4 U. Hermann, M. Yaktapour und C. Bliefert, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 5 J. Oettle, K. Brink, G. Morawietz, M. Backhaus, M. Boldhaus und C. Bliefert, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 6 M. Boldhaus und C. Bliefert, in Vorbereitung.
- 7 B. Gänswein und H. Behm, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 248.
- 8 B. Nacht, W. Braschkel und W. Hieber, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 249.
- 9 K. N. Naszeldine und G. M. Kida, U. Chem. Soc., 1955, 2504.
- 10 H. Lecher und J. Hoffmann, Ber., 55 (1922) 912.