

Received: May 15, 1979

SCHWEFEL-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN VII. DARSTELLUNG UND REAKTIONEN EINIGER PERFLUORAROMATISCHER SCHWEFEL-STICKSTOFF-VERBINDUNGEN

I. GLANDER und A. GOLLOCH

Gesamthochschule Duisburg, Fachbereich 6 - Chemie, Bismarckstr. 90, D 4100 Duisburg, B.R.D.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden Reaktionen von Pentafluorbenzolsulfen-, -sulfin- und -sulfonsäurederivaten beschrieben. Durch Umsetzung mit Thionylchlorid konnten N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid und -sulfonamid dargestellt werden. N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid konnte auch aus Pentafluorbenzolsulfonylchlorid und N-Sulfinyltrimethylsilylamin erhalten werden. Weiterhin wurde die Umsetzung von Bis(pentafluorphenylthio)amin und Thionylchlorid sowie die Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Schwefeldichlorid und Schwefeltetrafluorid untersucht. Cycloheptathiomid wurde ebenfalls mit den perfluoraromatischen Säurechloriden zur Reaktion gebracht.

SUMMARY

Some reactions of the derivatives of pentafluorobenzene-sulfenic, -sulfinic, and -sulfonic acid are described. By the reaction with thionyl chloride N-sulfinylpentafluorobenzene-sulfenamide and -sulfonamide were prepared. N-sulfinylpentafluorobenzene-sulfenamide was also prepared by the reaction of pentafluorobenzene-sulfonyl chloride with N-sulfinyltrimethylsilylamine. Furthermore the reaction of bis(pentafluorophenylthio)amine with thionyl chloride and the reactions of pentafluorobenzene-sulfenamide with sulfur dichloride and sulfur tetrafluoride were investigated.

EINLEITUNG

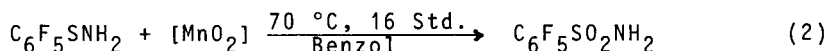
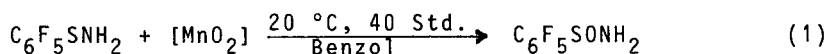
Die Darstellung von Pentafluorbenzolsulfenylchlorid und dessen Umsetzung mit Ammoniak führte zur Synthese der Verbindungen $(C_6F_5S)_n NH_{3-n}$ mit $n = 1, 2$ und 3 [1,2]. Die entsprechenden Substitutionsprodukte des Ammoniaks mit Trifluormethylthiogruppen waren zuvor dargestellt und untersucht worden [3, 4], während aus der Gruppe der nicht-fluorierten aromatischen Sulfensäurederivate zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen nur Bis(phenylthio)amin, $(C_6H_5S)_2NH$, bekannt war. Im Jahre 1973 wurde auch das trisubstituierte Derivat $(C_6H_5S)_3N$ erhalten und zu weiteren Untersuchungen herangezogen [5]. Benzolsulfensäureamid $C_6H_5SNH_2$ wurde bisher nicht dargestellt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch einige Reaktionen und den Vergleich spektroskopischer Daten die Eigenschaften perfluoraromatischer Schwefel-Stickstoff-Verbindungen etwas näher zu beleuchten.

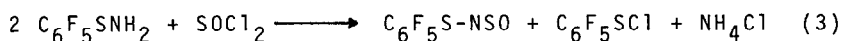
ERGEBNISSE

Um etwas über die Reaktivität des zweibindigen Schwefels in den Pentafluorphenylthioaminen $(C_6F_5S)_n NH_{3-n}$ zu erfahren, schien es zweckmäßig, die Empfindlichkeit des Schwefels gegen Oxidationsmittel zu prüfen. Es galt, zu diesem Zweck ein geeignetes Oxidationsmittel zu finden. Es war zu erwarten, daß eine Oxidation mit den üblichen Oxidationsmitteln in wäßriger Lösung zu einer Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung führen würde oder andere unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen könnten.

Als ein in organischen Lösungsmitteln suspendiertes aktives Oxidationsmittel wurde Mangandioxid herangezogen [6]. Durch Variation der Reaktionstemperatur und -zeit konnte die Oxidation von Pentafluorbenzolsulfenamid vorwiegend entweder zu Pentafluorbenzolsulfenamid oder -sulfonamid gesteuert werden.

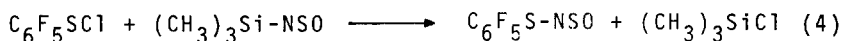


Als Hinweis auf die Reaktionsfähigkeit der NH_2 -Gruppe kann die Umsetzung von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Thionylchlorid betrachtet werden. Unter recht milden Bedingungen führte sie zu N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid.



Versuche, die Bildung von Pentafluorbenzolsulfonylchlorid durch die Verwendung von HCl -Abfängern wie Pyridin oder Triäthylamin zu verhindern und damit eine Ausbeuteerhöhung an N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid zu erzielen, führten nicht zum Erfolg.

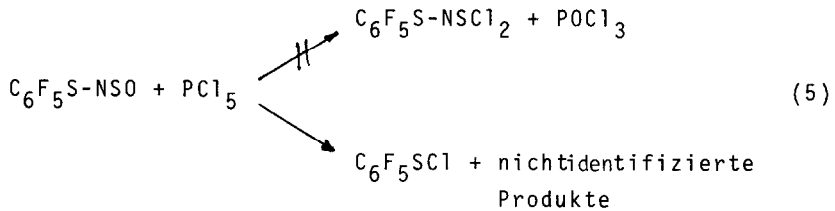
N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid konnte im übrigen ebenfalls glatt nach Gleichung (4) erhalten werden.



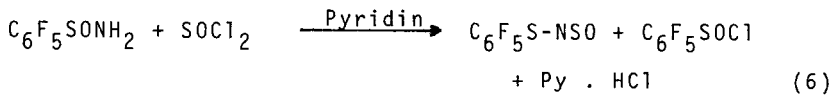
Die Verbindung, eine gelbe, ölige, stechend riechende Flüssigkeit, ist thermisch recht stabil. Im IR-Spektrum werden die für den perfluorierten aromatischen Ring charakteristischen Banden bei 1640 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} und 1485 cm^{-1} gefunden sowie für die C-F-Bindung bei 1090 cm^{-1} und 974 cm^{-1} . Eine bei 1190 cm^{-1} auftretende Bande wurde der NSO-Gruppe zugeordnet. Das Massenspektrum bestätigte durch den Molekülionenpeak bei $m/e = 261$ die molare Masse. Weitere charakteristische Fragmente wie $m/e = 213$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SN}^+$), $m/e = 199$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}^+$) und $m/e = 155$ (C_5F_5^+) traten ebenfalls auf.

Durch Behandlung mit Lewisbasen wie Pyridin ließ sich N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid nicht zur Reaktion bringen wie das beispielsweise bei nichtfluorierten aromatischen N-Sulfinylsulfonamiden möglich ist, die auf diese Weise zu Disulfonylschwefeldiimiden reagieren [7]. Versuche,

die NSO-Gruppe mit Phosphorpentachlorid zu $C_6F_5S-NSCl_2$ zu chlorieren und damit eine reaktionsfähige Ausgangskomponente für weitere Folgereaktionen zu erhalten, führten zur Spaltung der N-S-Bindung.

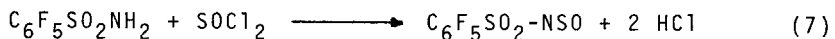


Pentafluorbenzolsulfinamid konnte mit Thionylchlorid ebenfalls glatt zur Reaktion gebracht werden, allerdings nicht zu dem denkbaren N-Sulfinylamin, sondern nach folgender Gleichung:

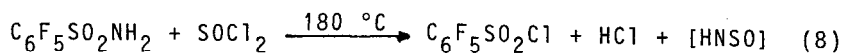


Die entstandenen Reaktionsprodukte lagen als destillativ nicht trennbares Gemisch vor, konnten aber durch Auswertung von IR- und ^{19}F -NMR-Spektren identifiziert werden.

Die Synthese von N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfonamid aus Pentafluorbenzolsulfonamid und Thionylchlorid verlief mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit als die von N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid. Nach 160 Stunden Reaktion in siedendem Benzol konnte lediglich ein Umsatz von 25 - 30 Prozent erzielt werden.



Um möglicherweise eine Verringerung der Reaktionszeit zu erreichen, wurden Pentafluorbenzolsulfonamid und Thionylchlorid 5 Stunden auf 180 °C im Autoklaven erwärmt. Als Reaktionsprodukt wurde allerdings nur Pentafluorbenzolsulfonylchlorid erhalten. Es war also statt der erwarteten Reaktion Spaltung erfolgt.

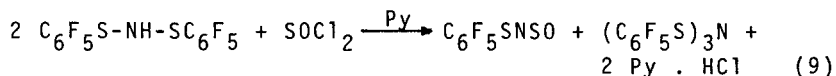


N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfonamid wurde bei der Destillation als hochviskose Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen erstarrte. Sie ist sehr hygroskopisch.

Das IR-Spektrum konnte aufgrund der Reaktivität nur zwischen Polyethylenfolien aufgenommen werden. Dadurch wurde ein interessanter Bereich von $1300 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ schlecht aufgelöst. Die für den perfluorierten aromatischen Ring typischen Absorptionen wurden bei 1642 cm^{-1} , 1521 cm^{-1} und 1497 cm^{-1} lokalisiert. Auch die von den C-F-Bindungen verursachten Banden wurden bei 1103 cm^{-1} und 993 cm^{-1} gefunden. Für die asymmetrische Valenzschwingung $\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ konnte bei 1382 cm^{-1} eine Absorptionsbande gefunden werden, während $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ versuchsweise einer bei 1148 cm^{-1} festgestellten Bande zugeordnet wurde. Im $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NSO}$ wurden $\nu_{\text{as}} \text{NSO}$ bei 1219 cm^{-1} und $\nu_{\text{s}} \text{NSO}$ bei 1090 cm^{-1} vermessen [8]. Diese beiden Absorptionen waren nicht zu finden, da einerseits bei 1103 cm^{-1} die von den C-F-Bindungen verursachte starke Bande erschien und damit wahrscheinlich $\nu_{\text{s}} \text{NSO}$ überdeckte und andererseits im Bereich von 1200 cm^{-1} eine breite, wenig strukturierte Bande eine genaue Lokalisierung nicht zuließ.

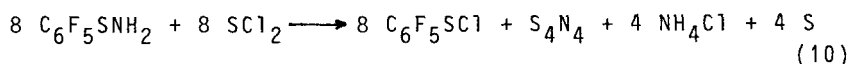
Im Massenspektrum wurde bei $m/e = 293$ das Molekölion gefunden sowie charakteristische Fragmente wie $m/e = 231$ ($\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2^+$), $m/e = 167$ (C_6F_5^+), $m/e = 117$ (C_5F_3^+). Interessant ist ein bei $m/e = 195$ gefundenes Fragment, dem die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{F}_3\text{SO}_2\text{N}^+$ zukommen könnte und aus dem Molekölion durch Abspaltung von $m/e = 98$ (CF_2SO^+) entstanden sein könnte. Ein Fragment $m/e = 98$ wurde auch festgestellt.

Die Übertragung der Reaktion von Thionylchlorid mit Pentafluorbenzolsulfenamid auf Bis(pentafluorphenylthio)amin ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$)₂NH sollte zeigen, ob eine Wasserstoffsubstitution unter Erhalt des Molekülgerüsts erfolgen würde. Bei einem molaren Verhältnis von ($\text{C}_6\text{F}_5\text{S}$)₂NH : $\text{SOCl}_2/2$: 1 unter Zusatz von Pyridin wurde folgender Reaktionsablauf festgestellt:

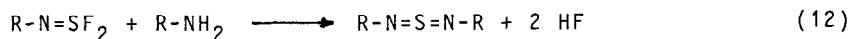
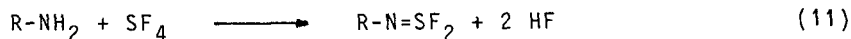


Die Bildung von $(C_6F_5S)_3N$ ist wahrscheinlich auf die intermediäre Bildung von Pentafluorbenzolsulfenylchlorid zurückzuführen, das anschließend mit dem Ausgangsprodukt abreagiert. Tris(pentafluorphenylthio)amin reagiert mit Thionylchlorid unter den Reaktionsbedingungen nicht weiter, wie ein gesonderter Versuch zeigte.

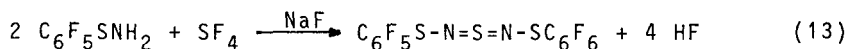
Zur Darstellung des entsprechenden Schwefeldiimids $C_6F_5S-N=S=N-SC_6F_5$ wurde Pentafluorbenzolsulfenamid mit Schwefeldichlorid umgesetzt, da auf diese Weise bereits mehrfach Synthesen von Schwefeldiimiden gelangen [9, 10]. Sie führte in diesem Fall jedoch nicht zum Erfolg, da trotz verschiedener Versuchsvariationen immer Spaltungsreaktionen an der S-N-Bindung abliefen. Die Umsetzung, die wahrscheinlich aus einer Abfolge von Reaktionen besteht, wurde versuchsweise formuliert:



Erfolgreich wurde dagegen die bereits früher beschriebene Reaktion [11, 12] mit Schwefeltetrafluorid angewandt, die bei einigen Beispielen sowohl zu Iminoschwefeldifluoriden wie auch Schwefeldiimiden führte.



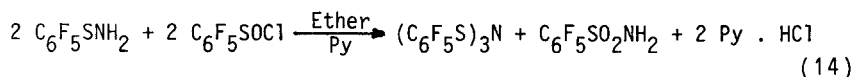
Die nach den Gleichungen (11, 12) ablaufenden Reaktionen konnten mit Trifluormethylsulfenamid in beiden Stufen realisiert werden [4]. Im Falle von Pentafluorbenzolsulfenamid ließ sich das Iminoschwefeldifluorid $C_6F_5SN=SF_2$ nicht isolieren. Die Reaktion verlief nur in Richtung auf das Schwefeldiimid.



Da die relativ leichte Substituierbarkeit der H-Atome der NH_2 -Gruppe im Pentafluorbenzolsulfenamid bereits an einigen

Reaktionen gezeigt wurde, stellte sich die Frage, ob durch Umsetzung mit Pentafluorbenzolsulfinylchlorid eine Substitution ablaufen würde und damit sowohl Schwefel(II) als auch Schwefel(IV) an das gleiche Stickstoffatom gebunden würden.

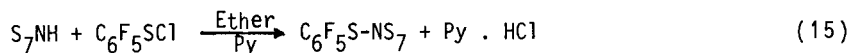
Die Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Pentafluorbenzolsulfinylchlorid verlief bereits bei Raumtemperatur. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erbrachte aber ein Resultat, das sich durch folgende Gleichung darstellen läßt:



Eine R-SO-NH-SR-Einheit, wie sie denkbar gewesen wäre, ließ sich unter den gewählten Bedingungen offenbar nicht stabilisieren.

Auch die Umsetzung von Bis(pentafluorphenylthio)amin mit Pentafluorbenzolsulfinylchlorid führte nicht zu dem erwarteten Produkt $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{N-SOC}_6\text{F}_5$. Das Ergebnis deutete auch hier wieder auf eine Disproportionierung hin, denn als Reaktionsprodukte wurden vor allem Bis(pentafluorphenyl)disulfid und Pentafluorbenzolsulfonamid isoliert.

Die Reaktion der drei perfluoraromatischen Säurechloride des Schwefels mit Cycloheptathioimid verdeutlichte nochmals das unterschiedliche Verhalten. Pentafluorbenzolsulfinylchlorid lieferte in glatter Reaktion das entsprechende Derivat



In dieser Verbindung liegt wie in $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_3\text{N}$ ein von drei Schwefelatomen umgebenes Stickstoffatom vor.

Pentafluorbenzolsulfinylchlorid reagierte unter ähnlichen Bedingungen wie Pentafluorbenzolsulfonylchlorid. Als Reaktionsprodukt konnte säulenchromatographisch aber nur N-Pentafluorbenzolsulfonylcycloheptathioimid isoliert werden. Auf eine vollständige Aufklärung der Reaktion wurde verzichtet, da während der Aufarbeitung weitere Zersetzungen oder Folgereaktionen abliefen, wie aus der dünnschichtchromatographischen

Verfolgung der Reinigungsoperationen ersichtlich war.

Pentafluorbenzolsulfonylchlorid reagierte bei Raumtemperatur nicht mit Cycloheptathioimid.

Die ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen 1 - 6 wiesen alle die für die C_6F_5 -Gruppe stets anzutreffenden 3 Signalgruppen im Flächenverhältnis 2 : 1 : 2 auf.

TABELLE 1

Chemische Verschiebung (^{19}F -NMR) einiger Verbindungen

Verbindung	Chemische Verschiebung (ppm)			Lsgm.	Standard	Lit.
	o	p	m			
1. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNH}_2$	140,1	158,1	165,2	CCl_4	$\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$	
2. $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_2\text{NH}$	135,2	152,5	164,2	"	"	
3. $(\text{C}_6\text{F}_5\text{S})_3\text{N}$	131,2	151,7	164,9	"	"	
4. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNS}_7$	128,4	145,9	159,3	"	"	
5. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSO}$	133,2	149,1	162,0	"	"	
6. $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NSO}$	135,2	143,1	159,1	"	"	

Vergleichssubstanzen

$\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$	163,3	174,3	165,8			[13]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SONH}_2$	145,0	153,7	162,9	Aceton	$\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$	[6]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	140,1	151,7	163,4	"	"	
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$	139,1	150,2	164,5	"	"	
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$	128,3	146,6	160,6	CFCl_3	CFCl_3	[14]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SOCl}$	140,9	145,7	159,2	"	"	[14]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{Cl}$	134,5	140,3	157,6	CHCl_3	"	[15]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SN}(\text{CH}_3)_2$	130,0	150,7	161,6	CFCl_3	CFCl_3	[14]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SON}(\text{CH}_3)_2$	142,1	151,0	161,5	"	"	[14]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	136,2	147,9	160,1	"	"	[14]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{S-N=S-N-SC}_6\text{F}_5$	132,9	149,6	161,5	CCl_4	$\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_4$	[16]

Obwohl die Interpretation von Verschiebungswerten mit großer Vorsicht vorgenommen werden sollte, sind dennoch einige Tendenzen bei einem Vergleich mit anderen Verbindungen festzustellen. Betrachtet man den Molekülaufbau von Pentafluoranilin $C_6F_5NH_2$ und Pentafluorbenzolsulfenamid $C_6F_5SNH_2$, so unterscheiden sich die beiden Substanzen dadurch, daß im Pentafluorbenzolsulfenamid formal in die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Pentafluoranilins ein Schwefelatom eingeschoben ist. Diese Veränderung im Molekül bewirkt eine starke Änderung der Lage der Signalgruppen für die o- und p-ständigen Fluoratome, während die m-Fluoratome kaum Unterschiede aufweisen. Da die Änderung der chemischen Verschiebung im Pentafluorbenzolsulfenamid zu tieferem Feld erfolgt ist, kann man daraus schließen, daß die Elektronendonatorwirkung des Stickstoffs, die in den hohen Werten für die chemische Verschiebung im Pentafluoranilin sichtbar ist, durch das eingeschobene Schwefelatom stark abgeschwächt wurde.

Vergleicht man das Spektrum von Pentafluorbenzolsulfenamid mit dem von Pentafluorbenzolsulfin- und -sulfonamid, so ist im Sulfinamid das ortho-Signal zu höchstem Feld verschoben, eine Tendenz, die auch bei anderen Derivaten zu beobachten ist (siehe Tabelle 1). Da die o-Fluoratome aber einer Vielzahl von Einflüssen unterliegen, sind sie nicht sehr aussagefähig. Die Signale der p-ständigen Fluoratome, die begrenzte Aussagen über die Beeinflussung der π -Elektronen des aromatischen Systems machen, liegen im Pentafluorbenzolsulfenamid beim höchsten Wert und nehmen dann über das Sulfinamid zum Sulfonamid ab. Die so ersichtliche Abnahme der Elektronendichte am p-Fluoratom dürfte auf eine abgeschwächte Beteiligung des "freien" Elektronenpaares des Amidstickstoffs am elektronischen System der Pentafluorphenylgruppe zurückzuführen sein.

Die Werte für die chemische Verschiebung der Signale des N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamids liegen in der Größenordnung der Signale des N,N'-Bis(pentafluorbenzolsulfonyl)schwefeldiimids, wie aufgrund der ähnlichen Molekülkonstitution zu erwarten war.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßling oder kapillar mit einem Gitterspektrometer 521 bzw. 577 der Firma Perkin-Elmer und Co., Oberlingen, aufgenommen. Zur Vermessung der NMR-Spektren diente ein Gerät JNM-C-60 HL der Firma Jeol bzw. ein Gerät R 12 B der Firma Perkin-Elmer. Zur Aufnahme der Massenspektren wurden die Geräte CH 5 oder 311 A der Firma Varian MAT benutzt (70 eV). Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

S_7NH [17], $(CH_3)_3SiNSO$ [18] und SF_4 [19] wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Thionylchlorid(a) Ohne Pyridinzusatz

30 g (0,25 mol) $SOCl_2$ wurden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit 33,4 g (0,154 mol) $C_6F_5SNH_2$ umgesetzt. Nach Zutropfen des Amids wurde weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden dem Gemisch 100 ml Ether hinzugefügt und unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Das Filtrat wurde durch Destillation unter Normaldruck weitgehend vom Ether befreit. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert. Es wurden zwei Fraktionen erhalten.

1. Fraktion 18,6 g (0,079 mol) C_6F_5SCl
Sdp. 19-24 °C/ $2 \cdot 10^{-2}$ Torr, n_D^{20} 1,4995
(Lit. [1] Sdp. 48 °C/1 Torr, n_D^{20} 1,4991)
2. Fraktion 18,2 g (0,069 mol) C_6F_5SNSO
Sdp. 42-44 °C/ 10^{-2} Torr, n_D^{20} 1,5438

Ausbeute 45 % d. Th.

Der Rückstand der Filtration bestand aus NH_4Cl .

(Berechnet für $C_6F_5NOS_2$: C, 27,58; N, 5,36; S, 24,5 %.

Gefunden: C, 27,6; N, 5,3; S, 24,2 %).

IR-Spektrum (kapillar): 1640 (st), 1505 (sst), 1485 (sst), 1400 (m), 1370 (m), 1350 (schw), 1288 (m), 1190 (sst), 1140 (schw), 1090 (st), 1005 (m), 974 (sst), 885 (st), 720 (m), 670 (m) cm^{-1} .

Massenspektrum (rel. Intensität (%) ber. m/e 199):

263 (8), 262 (7), 261(69), 213 (15), 200 (11), 199 (100),
180(4), 155(64), 149(21), 117(28), 98(10), 93(18), 92(14),
91(17), 87(12), 80(9), 78(23), 69(19), 64(3), 63(11).

(b) Mit Pyridinzusatz

30 g (0,25 mol) SOCl_2 wurden in 100 ml Ether gelöst. In die auf 0 °C gekühlte Lösung wurde eine Mischung von 33,1 g (0,153 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNH}_2$ und 24,2 g (0,306 mol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Durch Fraktionierung wurden 15 g (0,057 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSO}$ neben $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ erhalten. Ausbeute 39 % d. Th.

Umsetzung von Pentafluorbenzolsulfonylchlorid mit N-Sulfinyl-trimethylsilylamin

7,9 g (0,058 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ wurden in dem 25 ml-Destillationskolben einer kleinen Destillationsapparatur vorgelegt und auf 100 - 120 °C Badtemperatur erwärmt. Innerhalb von 15 min wurden 10 g (0,045 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$ zugetropft. Bei der sofort einsetzenden Reaktion destillierten 4,7 g (0,043 mol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ über, das durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe identifiziert wurde.

Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert. Bei 40 - 45 °C/ $\sim 10^{-2}$ Torr wurden 9,5 g (0,036 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSO}$ erhalten. Die Identifizierung erfolgte ebenfalls durch den Vergleich von IR-Spektren.

Umsetzung von N-Sulfinylpentafluorbenzolsulfenamid mit Phosphorpentachlorid

8,5 g (0,032 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SNSO}$ wurden mit 6,8 g (0,033 mol) PCl_5 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Verlauf der Reaktion verflüssigte sich die Suspension. Fraktionierung ergab 6,7 g (0,029 mol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SCl}$, Sdp. 19 - 22 °C/ 10^{-2} Torr, das durch Brechungsindex und IR-Spektrum identifiziert wurde. Eine zweite Fraktion von 0,5 g mit einem Sdp. von 62 °C/ 10^{-2} Torr, n_D^{20} 1,5940 zeigte im IR-Spektrum keine für den perfluoraromatischen Rest typische Absorptionsbanden und wurde nicht weiter untersucht.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfonamid mit Thionylchlorid

Eine Mischung von 6 g (0,026 mol) $C_6F_5SONH_2$ und 5 g (0,063 mol) Pyridin wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 3,1 g (0,026 mol) $SOCl_2$ in 50 ml Ether zur Reaktion gebracht. Nach Zutropfen der Lösung wurde eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wurde der ausgefallene Niederschlag (4,9 g) $Py \cdot HCl$ mit einer Vakuumfritte abfiltriert, der Ether unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreuxkolonne destilliert. Es resultierten 5,3 g Destillat, Sdp. $44 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, n_D^{20} 1,5225.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum des Destillats wies 6 Signalgruppen auf, die durch Vergleich mit authentischen Proben den Verbindungen C_6F_5SNSO und C_6F_5SOCl zugeordnet wurden. Das IR-Spektrum des Gemisches enthielt ebenfalls die den Vergleichs-substanzen zugehörigen Absorptionsbanden und auch der Brechungsindex deutete auf ein Gemisch der beiden Komponenten hin.

$$n_D^{20} \text{ } C_6F_5SNSO \text{ } 1,5438 \quad , \quad n_D^{20} \text{ } C_6F_5SOCl \text{ } 1,5042$$

Die Integration der ^{19}F -NMR-Signale ergab ein Verhältnis $C_6F_5SOCl : C_6F_5SNSO$ von etwa 60 : 40.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfonamid mit Thionylchlorid(a) In Benzol unter Normaldruck

14 g (0,057 mol) $C_6F_5SO_2NH_2$ wurden mit 10 g (0,084 mol) $SOCl_2$ in 50 ml Benzol 160 Stunden am Rückfluß erwärmt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches wurden 8,7 g eines farblosen Feststoffes unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Schmp. $156 \text{ }^\circ\text{C}$. Nach Schmelzpunkt und IR-Spektrum bestand der Rückstand aus Pentafluorbenzolsulfonamid.

Das Filtrat wurde unter Normaldruck zur Entfernung von Thionylchlorid und Benzol destilliert, anschließend wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei $104 - 110 \text{ }^\circ\text{C}/\sim 10^{-1}$ Torr

wurden 4,4 g (0,015 mol) $C_6F_5SO_2NSO$ erhalten. Ausbeute 26,5 % d. Th., bezogen auf $C_6F_5SO_2NH_2$. (Berechnet für $C_6F_5NO_3S_2$: C, 24,57; N, 4,78; S, 21,85 %. Gefunden: C, 24,5; N, 4,7; S, 21,6 %.)

IR-Spektrum (kapillar zwischen Polyäthylenfolien): 1642 (m), 1521 (st), 1497 (sst), 1382 (st), 1304 (st), 1280 - 1170 (schlecht aufgelöst), 1148 (st), 1101 (sst), 993 (sst), 858 (schw), 773 (schw), 730 (schw), 668 (m) cm^{-1} .

Massenspektrum [rel. Intensität (%) ber. m/e 195 = 100 %]: 293 (18), 232 (5), 231 (68), 196 (15), 195 (100), 183 (29), 182 (5), 169 (6), 168 (38), 167 (85), 166 (5), 155 (11), 149 (6), 147 (5), 117 (59), 110 (7), 105 (15), 104 (27), 98 (10), 93 (29), 91 (5), 79 (6), 78 (11), 77 (27), 69 (7), 64 (16), 59 (11), 57 (6), 55 (5), 52 (5), 51 (16), 50 (5), 48 (15), 46 (22), 45 (27), 43 (5), 41 (18), 39 (7), 32 (5), 31 (43).

(b) Im Autoklaven

7,0 g (0,028 mol) $C_6F_5SO_2NH_2$ wurden mit 10 ml $SOCl_2$ innerhalb von 5 Stunden im Nickelautoklaven auf 180 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung unter Feuchtigkeitsausschluß mit CCl_4 in eine Destillationsapparatur überführt, CCl_4 und $SOCl_2$ weitgehend unter Normaldruck destilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 40 - 43 °C/ $\sim 10^{-1}$ Torr wurden 4,3 g (0,016 mol) $C_6F_5SO_2Cl$ erhalten. Die Identifizierung erfolgte über IR- und ^{19}F -NMR-Spektrum.

Reaktion von Bis(pentafluorphenylthio)amin mit Thionylchlorid

16,5 g (0,040 mol) $(C_6F_5S)_2NH$ wurden mit 4,8 g (0,06 mol) Pyridin in 200 ml Ether gelöst. Zu der mit Eis gekühlten Mischung wurden unter Rühren 3,6 g (0,030 mol) $SOCl_2$ in 50 ml Ether langsam zugetropft. Nach dem Zutropfen wurde noch 2 Stunden gerührt. Der farblose Niederschlag (2,0 g) wurde abfiltriert und der Ether bei Raumtemperatur abgezogen. Es resultierte ein halbfester Rückstand, der mit kaltem Petroleumether ausgewaschen wurde. Das Filtrat wurde destilliert und ergab 5,8 g (0,022 mol) C_6F_5SNSO . Sdp. 58 °C/ 10^{-1} Torr. Das IR-Spektrum war identisch mit dem einer authentischen Probe.

Der mit Petrolether ausgewaschene farblose Rückstand wurde aus Petrolether (60 - 80 °C) umkristallisiert. Es resultierten 9,7 g (0,016 mol) $(C_6F_5S)_3N$, Schmp. 117 - 118 °C (Lit. [2] 117-18 °C). Zusätzlich wurde die Substanz durch Vergleich von IR-Spektren identifiziert.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Schwefeldichlorid

22,6 g (0,218 mol) SCl_2 wurden bei 0 °C unter Rühren tropfenweise mit 21,9 g (0,102 mol) $C_6F_5SNH_2$ versetzt. Anschließend wurde noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Das Filtrat wurde zuerst unter Normaldruck destilliert, anschließend erfolgte Fraktionierung unter Vakuum. Es wurden 22,7 g (0,094 mol) C_6F_5SCl erhalten, die durch IR-Spektrum und Brechungsindex identifiziert wurden.

Der abfiltrierte Rückstand bestand aus NH_4Cl und S_4N_4 . NH_4Cl wurde mit wenig Wasser aus dem Gemisch herausgelöst und der wasserunlösliche Anteil aus CCl_4 umkristallisiert. S_4N_4 wurde durch das IR-Spektrum identifiziert.

Die Variation der Reaktionsbedingungen durch Zugabe von Ether als Lösungsmittel und Pyridin als HCl-Abfänger führte, abgesehen von geringen Abweichungen, zum gleichen Ergebnis.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Schwefeltetrafluorid

(a) Ohne Lösungsmittel

10,7 g (0,050 mol) $C_6F_5SNH_2$ und 8,4 g (0,200 mol) NaF wurden in einen 100 ml Stahlautoklaven gefüllt. Nach dem Evakuieren wurden 12 g (0,111 mol) SF_4 einkondensiert. Der Autoklav wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 24 Stunden geschüttelt. Danach wurden die gasförmigen Produkte bis auf Normaldruck abgelassen und die Reaktionsprodukte mit CCl_4 unter Feuchtigkeitsausschluß aufgenommen. Das Natriumfluorid wurde abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum abgezogen. Es blieb ein fester rötlicher Rückstand (6,35 g), der aus Benzol umkristallisiert wurde und sich als $C_6F_5S-N=S-N-SC_6F_5$ erwies. Schmp. 54 - 56 °C (Lit. [16] 54 - 56 °C). IR-Spektrum und ^{19}F -NMR-Spektrum waren ebenfalls identisch mit den Spektren einer authentischen Probe.

(b) Mit Lösungsmittel

Die Reaktion wurde wie zuvor unter (a) beschrieben durchgeführt und aufgearbeitet, das eingesetzte $C_6F_5SNH_2$ wurde jedoch zuvor in 70 ml CCl_4 gelöst in den Autoklaven gefüllt. Als Ergebnis wurden 9 g (0,020 mol) $C_6F_5S-N=S-N-SC_6F_5$ erhalten.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfenamid mit Pentafluorbenzolsulfinylchlorid

6,5 g (0,031 mol) $C_6F_5SNH_2$ und 3 g (0,038 mol) Pyridin wurden in 100 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 7,5 g (0,031 mol) C_6F_5SOCl in 50 ml Ether bei Raumtemperatur zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag (3,2 g) abfiltriert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur abgezogen. Es blieben 13,1 g Rückstand, der säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol-Aceton (3:1) aufgetrennt wurde.

1. Fraktion: 0,1 g (0,25 mmol) $C_6F_5SSC_6F_5$
Identifiziert durch Schmp. und IR-Spektrum
2. Fraktion: 8,2 g (0,013 mol) $(C_6F_5S)_3N$
Schmp. 116 - 117 °C (Lit. [2] 117 - 118 °C)
IR-Spektrum identisch mit dem einer Vergleichsprobe
3. Fraktion: 2,9 g (0,012 mol) $C_6F_5SO_2NH_2$
Schmp. 155 - 156 °C (Lit. [21] 156 °C)
IR-Spektrum identisch mit dem einer Vergleichsprobe

Reaktion von Bis(pentafluorphenylthio)amin mit Pentafluorbenzolsulfinylchlorid

6,4 g (0,015 mol) $(C_6F_5S)_2NH$ und 1 g Pyridin wurden in 100 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam 3,9 g (0,015 mol) C_6F_5SOCl in 30 ml Ether bei Raumtemperatur zugetropft. Es wurde 1 Stunde gerührt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Der Ether wurde bei Raumtemperatur abgezogen und der feste Rückstand (9,2 g) säulenchromatographisch an Kieselgel getrennt. Elutionsmittel war ein

Gemisch von Benzol-Aceton (8:1). Es wurden 2 wesentliche Fraktionen erhalten.

1. Fraktion: 3,7 g (0,009 mol) $C_6F_5SSC_6F_5$
Schmp. 49 - 50 °C (Lit. [20] 51 °C)
IR-Spektrum identisch mit dem einer Vergleichsprobe
2. Fraktion: 4,0 g (0,016 mol) $C_6F_5SO_2NH_2$
Schmp. 156 °C (Lit. [21] 156 °C)
IR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe

N-Pentafluorbenzolsulfenylcycloheptathioimid

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Trockenrohr wurden 4,8 g (0,020 mol) S_7NH und 3 g (0,038 mol) Pyridin in 300 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 5,9 g (0,025 mol) C_6F_5SCl in 40 ml Ether zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde noch 30 min gerührt, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und der Ether abdestilliert. Der Rückstand wurde dreimal aus Petrolether (60 - 80 °C) umkristallisiert. Ausbeute 6,1 g (70 % d. Th.) $C_6F_5S-NS_7$, Schmp. 82 - 84 °C. Bei kleineren Ansätzen empfiehlt sich eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Benzol-Petrolether (1:1) als Elutionsmittel.

(Berechnet für $C_6F_5NS_8$: C, 16,47; N, 3,20; S, 58,61 %.
Gefunden C, 16,7; N, 3,6; S, 58,5 %).

IR-Spektrum (in KBr): 1638 (m), 1515 (st), 1484 (sst), 1402 (m), 1380 (schw), 1362 (schw), 1290 (schw), 1275 (schw), 1098 (st), 1025 (schw), 998 (Sch), 978 (st), 858 (m), 800 (Sch), 782 (m), 767 (m), 725 (schw), 638 (schw), 515 (schw), 432 (schw) cm^{-1} .

Massenspektrum [rel. Intensität (%) ber. m/e 64 = 100 %]:
437 (1,5), 398 (25), 256 (10), 246 (11), 241 (5), 239 (16), 231 (14), 200 (11), 199 (82), 192 (5), 181 (6), 162 (21), 160 (90), 155 (39), 149 (12), 130 (5), 128 (15), 117 (9), 111 (10), 96 (18), 93 (8), 87 (7), 80 (7), 78 (52), 69 (8), 66 (11), 64 (100), 63 (6), 55 (7), 47 (13), 46 (34), 43 (5), 41 (5), 32 (17).

DANK

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATUR

- 1 P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 103, 3936 (1970).
- 2 P. Sartori und A. Golloch, Chem. Ber. 104, 967 (1971).
- 3 A. Haas, M.E. Peach und P. Schott, Angew. Chem. 77, 458 (1965).
- 4 A. Haas und P. Schott, Chem. Ber. 101, 3407 (1968).
- 5 D.H.R. Barton, I.A. Blair, P.D. Magnus und R.K. Norris, J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, 1031; ib. 1037.
- 6 I. Glander und A. Golloch, J. Fluorine Chem. 5, 83 (1975).
- 7 W. Wucherpfennig und G. Kresze, Tetrahedron Letters 1966, 1671.
- 8 A.E. Lutskii, Z.A. Shevchenko, L.A. Kochergina, E.S. Levchenko, B.N. Ugarov, I.I. Men'shova und Ya.G. Ball'on, Zh. Obshch. Khim. 37, 2095 (1967).
- 9 H.C. Bucholt, A. Senning und P. Kelly, Acta Chem. Scan. 23, 1279 (1969).
- 10 O. Glemser, S.P. v.Halasz und U. Biermann, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 591 (1968).
- 11 R. Cramer, J. Org. Chem. 26, 3476 (1961).
- 12 B. Cohen und A.G. Mac Diarmid, Angew. Chem. 75, 207 (1963).
- 13 M.G. Hogben und W.A.G. Graham, J. Amer. Chem. Soc. 91, 283 (1969).
- 14 W.A. Sheppard und S.S. Foster, J. Fluorine Chem. 2, 53 (1972/73).
- 15 M.I. Bruce, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1459.
- 16 A. Golloch und H.M. Kuß, Z. Naturforsch. 27b, 1280 (1972).
- 17 M. Goehring, H. Jenne und E. Fluck, Chem. Ber. 91, 1947 (1958).

- 18 O.J. Scherer und P. Hornig, *Angew. Chem.* 78, 776 (1966).
- 19 C.W. Tullock, F.S. Fawcett, W.C. Smith und D.D. Coffman, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 539 (1960).
- 20 P. Robson, M. Stacey, R. Stephens und J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* 1960, 4754.
- 21 P. Robson, T.A. Smith, R. Stephens und J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* 1963, 3692.