

Received: July 12, 1979

AMINO-SULPHUR-FLUORINE DERIVATIVES AS FLUORIDE ION DONORS :
PREPARATION OF THREE- AND FOUR-COORDINATED CATIONS OF
SULPHUR (IV) AND (VI) [1,2]

R. MEWS and H. HENLE

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4,
D-3400 Göttingen (West Germany)

SUMMARY

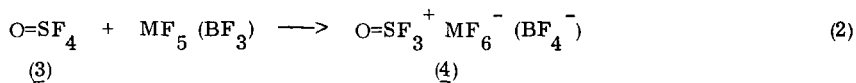
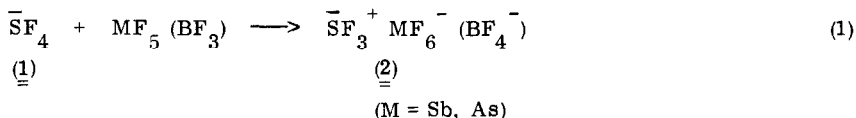
Pentacoordinated aminosulphur(IV)trifluorides, $R_2\bar{N}SF_3$, (in this paper the lone pair in S(IV)-derivatives is always considered as a ligand) and aminosulphur(VI)-oxidetrifluorides, $R_2NS(O)F_3$, readily lose a fluoride ion to Lewis acids (AsF_5 , SbF_5 , BF_3) to give sulphur-containing cationic species $[R_2\bar{N}SF_2]^+$ and $[R_2NS(O)F_2]^+$ with tetracoordinated sulphur. Tetracoordinated neutral dialkylaminosulphur(IV)-oxidefluorides, $R_2\bar{N}S(O)F$, and amino-imino sulphur(IV)fluorides, $R_2\bar{N}S(=NR_f)F$, give three-coordinated sulphur cations $[R_2\bar{N}SO]^+$ or $[R_2\bar{N}S=NR_f]^+$. The three-coordinated sulphur(VI)cation $[R_2NS(O)=NR]^+$ has also been formed.

INHALTSÜBERSICHT

Die pentakoordinierten Aminoschwefeltrifluoride, $R_2\bar{N}SF_3$ (in dieser Arbeit wird das freie Elektronenpaar in S(IV)verbindungen immer als Ligand betrachtet) und -oxidschwefeltrifluoride, R_2NSOF_3 , geben leicht ein Fluoridion an Fluor-Lewis-Säuren (AsF_5 , SbF_5 , BF_3) ab unter Bildung der entsprechenden kationischen Spezies $[R_2\bar{N}SF_2]^+$ und $[R_2NSOF_2]^+$ mit tetrakoordiniertem Schwefel. Aus den tetrakoordinierten neutralen Dialkylaminosulfinylfluoriden, $R_2\bar{N}SOF$, bzw. den Amino-Imino-Sulfinylfluoriden, $R_2N-\overset{F}{\underline{S}}=N-R_f$, bilden sich durch Fluorid-Ionen-Abstraktion die entsprechenden dreifach koordinierten Kationen $[R_2\bar{N}SO]^+$ bzw. $[R_2N-\underline{S}=N-R_f]^+$. Mit dem $[R_2N-S(O)=NR]^+$ gelang die Darstellung eines dreifach koordinierten Kations des S(VI).

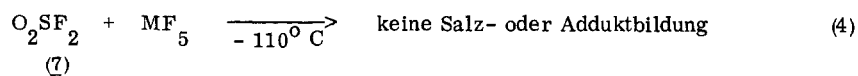
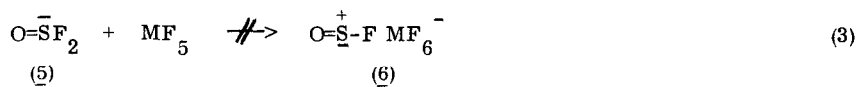
EINFÜHRUNG

Schwefeltetrafluorid und Schwefeloxiddtetrafluorid verlieren leicht ein Fluorid-Ion an Fluor-Lewis-Säuren unter Bildung des Schwefeltrifluorid- bzw. Oxidtrifluorid-Kationen [3,4] :



Aus den pentakoordinierten Neutralverbindungen (1) (das freie Elektronenpaar in S(IV)-verbindungen wird in dieser Arbeit als Ligand gerechnet. Dieses erscheint für systematische Betrachtungen sinnvoll, da in den bisher untersuchten Schwefel(IV)-verbindungen das freie Elektronenpaar sterisch aktiv ist, und da isokoordinierte Verbindungen, wie z. B. $\bar{\text{S}}\text{F}_4$ und OSF_4 , in ihrem Reaktionsverhalten sehr ähnlich sind (vergl. auch [2])) und (3) bilden sich die Salze (2) und (4) mit tetrakoordinierten Kationen. Während die Hexafluorantimonate sehr stabil sind, besitzen die Hexafluorarsenate und besonders die Tetrafluorborate bei RT bereits einen beträchtlichen Zersetzungsdruck, in der Gasphase liegen SF_4 bzw. OSF_4 und AsF_5 bzw. BF_3 nebeneinander vor.

Die tetrakoordinierte Neutralverbindung $\text{O}=\bar{\text{S}}\text{F}_2$ (5) ist dagegen nicht in der Lage, ein Fluoridion unter Bildung des dreifach koordinierten Kations $\text{O}=\bar{\text{S}}-\text{F}^+$ abzugeben :



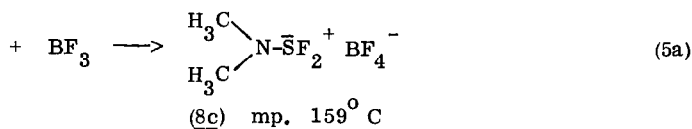
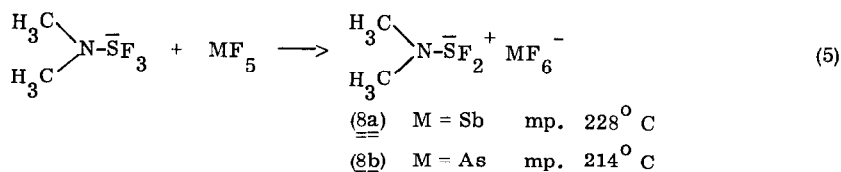
Aufgrund der NMR-Spektren bei tieferen Temperaturen wurde lediglich auf eine Wechselwirkung zwischen den Pentafluor-Lewis-Säuren und dem Sauerstoff von (5) geschlossen [5]. Bei (7) beobachtete man weder Salz- noch Adduktbildung [5].

Wir erwarteten nun, daß der Austausch eines der Fluorliganden in (1) oder (3) bzw. (5) oder (7) durch eine Dialkylaminogruppe die Fluorid-Ionen-Donorfähigkeit dieser Verbindungen erheblich steigern sollte. Aus der Umsetzung mit den entsprechend modifizierten Verbindungen sollten stabile bzw. stabilere Salze entstehen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ia. TETRAKOORDINIERTE SCHWEFEL(IV)-KATIONEN

Bei der Umsetzung von Dimethylaminoschwefeltrifluorid [6] mit Fluor-Lewis-Säuren in flüssigem SO_2 entstehen die tetrakoordinierten Dimethylaminoschwefeldifluorid-Salze (8) in nahezu quantitativer Ausbeute :



Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben die farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen, relativ hoch schmelzenden Salze fast analysenrein zurück [7].

Ein Vergleich der Stabilität der Salze (2) und (8) bietet sich an. Als Maß für die Stabilität der Verbindungen können wir die Zersetzungsdrucke betrachten. Diese sind für das $\bar{\text{S}}\text{F}_3^+ \text{BF}_4^-$ bei 25° C mit 94 mm Hg, bei 57° C mit 755 Hg angegeben [3]. Der Zersetzungsdruck des $\bar{\text{S}}\text{F}_3^+ \text{AsF}_6^-$ ist bei 20° C gering, erreicht bei 180° C 760 mm Hg [3]. AsF_5 als stärkere Lewis-Säure bildet stabilere Salze. Durch die Fluoridionenabgabe wird das $\bar{\text{S}}\text{F}_4$ zu der Säure $\bar{\text{S}}\text{F}_3^+$. Im $\bar{\text{S}}\text{F}_3^+ \text{BF}_4^-$ konkurrieren die beiden etwa gleich starken Säuren ($\text{F}_3\bar{\text{S}}^+ \dots \bar{\text{F}} \dots \text{BF}_3$) um das abgespaltene Fluoridion. Die Einführung des Dialkylaminoliganden setzt die Säure-

stärke des Schwefelkations erheblich herab und stabilisiert damit die Salze. (8) besitzen keinen Zersetzungsdruck bei RT, auch beim Erwärmen bis zum Schmelzpunkt wird keine Zersetzung beobachtet.

Die Formulierung der Verbindungen (8) als Salze wird durch die NMR-Spektren gerechtfertigt. Im ^{19}F -Spektrum von (8b) (SO_2 als Lösungsmittel) beobachtet man bei RT neben dem 1 : 1 : 1 : 1-Quartett für das AsF_6^- -Ion ($J(\text{As-F}) \sim 900$ Hz) das erwartete Septett im SF-Bereich ($\delta(\text{SF})$ 16,66 ppm, $J(\text{H-F})$ 7,5 Hz), das Protonensignal im ^1H -Spektrum ist zum Triplet aufgespalten. Bei -50°C zeigt das Protonensignal zwei Triplets, das SF-Signal ein Quartett von Quartetts ($J(\text{H-F})$ 9,7 bzw. 6,7 Hz) [8], die Behinderung der Rotation um die S-N-Bindung führt also dazu, daß die beiden Methylgruppen nicht-äquivalent werden, die Fluoratome jedoch äquivalent bleiben. Vereinbar sind diese Spektren sowohl mit der Gauche-Form (A) (Inversion am Stickstoff) als auch mit der semi-



coplanaren Struktur (B), bei der das Schwefel-, das Stickstoff- und die beiden C-Atome in einer Ebene liegen. Die gleiche Struktur besitzt das isoelektronische $\text{F}_2\text{P-N}(\text{CH}_3)_2$ im Festkörper [9], in flüssiger Phase wird eine Behinderung der Rotation im letzten Falle bis zu Temperaturen von -90°C nicht beobachtet. Bei der Untersuchung temperaturabhängiger Phänomene lassen sich die Schwefelkationen gewissermaßen als Modellsubstanzen ihrer isoelektronischen Phosphoranaloga betrachten.

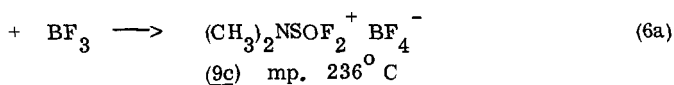
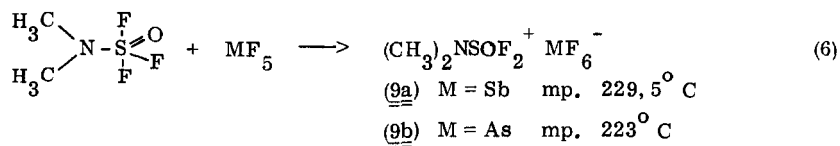
Die Behinderung der Rotation um die S-N-Bindung und die daraus resultierende semicoplanare Struktur ließe sich durch Ausbildung einer partiellen $\text{N}_{p\pi}-\text{S}_{d\pi}$ -Doppelbindung $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix} > \text{N}^+ \overset{\ominus}{\text{S}} \text{F}$ erklären. Begünstigt wäre diese partielle Doppelbindung durch die positive Ladung am zentralen Schwefelatom.

Die positive Ladung führt zu einer Kontraktion aller Orbitale an diesem Zentralatom und damit zu einer Verkürzung und Verstärkung sämtlicher Bindungen [10]. In den Kationen von (8) liegen $\nu(\text{SN})$ und $\nu(\text{SF})$ höher als $\nu(\text{PN})$ und $\nu(\text{PF})$ in der isoelektronischen Phosphorverbindung (in cm^{-1}):

	(8a)	(8b)	(8c)	(CH ₃) ₂ NPF ₂ [11]
$\nu_{\text{sym}}(\text{SF})/\nu_{\text{as}}(\text{SF})$	835 (br)	840 (br)	835 (br)	812
$\nu_{\text{sym}}(\text{PF})/\nu_{\text{as}}(\text{PF})$				772
$\nu(\text{SN})/\nu(\text{PN})$	780	780	760	700

Ib. TETRAKOORDINIERTE SCHWEFEL(VI)-KATIONEN

Der Ersatz des freien Elektronenpaares in (8) durch doppelt gebundenen Sauerstoff führt zu den Schwefel(VI)-Analoge :

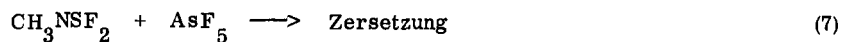


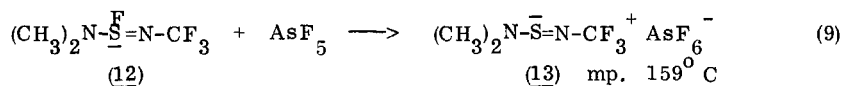
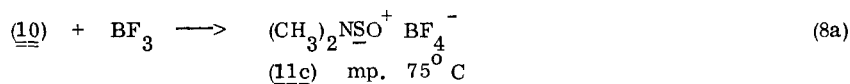
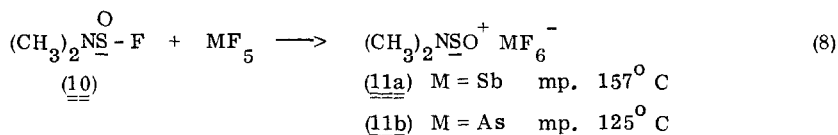
Die farblosen, sehr hydrolyseempfindlichen Salze zersetzen sich erst oberhalb ihres Schmelzpunktes. Die Salzstruktur geht eindeutig aus den NMR-Spektren hervor :

	9a	9b	9c
$\delta(\text{SF})$ (ppm)	+ 41,33	+ 42,2	+ 41,35
$\delta(\text{CH})$ (ppm)	+ 3,71	+ 3,56	+ 3,70
J(HF) (Hz)	3,2	3,2	3,2
MF ₆ /BF ₄ (ppm)	- 118,3	- 60,4 (qu.)	- 144,83

(J = 923 Hz)

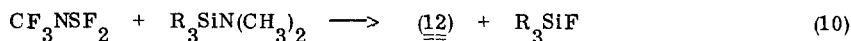
Eine Behinderung der Rotation um die S-N-Achse wird hier selbst bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet.





führt die Modifizierung nach (b) zum Erfolg. Aus (10) läßt sich sehr leicht mit Hilfe von Lewis-Säuren ein Fluoridion abspalten unter Bildung der Aminosulfonylkationen (11). Das Amino-Imino-Schwefelmonofluoridimid (12) reagiert mit AsF_5 erwartungsgemäß unter Bildung des Salzes (13).

Das bisher nicht in der Literatur beschriebene (12) konnte aus dem Schwefeldifluoridimid und $\text{R}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt werden :



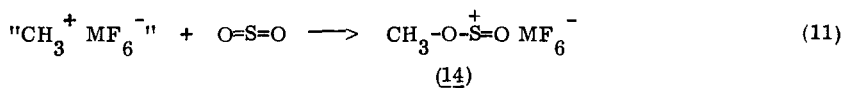
Die Synthese des zu (11a) analogen Hexachloroantimonats ist in der Literatur beschrieben [15], (11c) ist auch durch Alkylierung von CH_3NSO mit $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ zugänglich [16]. Kationen der Art (11) und (13) erscheinen uns nicht nur aufgrund ihrer präparativen Möglichkeiten [17] von Bedeutung, besonders interessant sind die hier vorliegenden Bindungsverhältnisse und ein Vergleich dieser mit den analogen neutralen Phosphorsystemen [18].

Das Kation in den Verbindungen (11) wird in der Literatur [15-17] als N,N-Dimethyl-Sulfoxo-imonium-ion (C) bezeichnet.

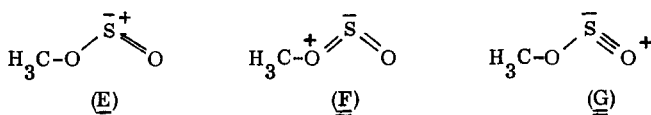


Hierfür scheinen präparative Befunde zu sprechen [17], starke Banden im IR-Spektrum bei 1460 und 1243 cm^{-1} im $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}^+ \text{SbCl}_6^-$ werden einer ν_{as} (NSO) und ν_{sym} (NSO) zugeordnet [15].

Daß jedoch auch eine Beschreibung als Schwefelkation (D) diskutiert werden muß, zeigt der Vergleich mit dem isosteren $\text{O}=\text{S}=\text{O}/\text{CH}_3\text{O}-\text{S}=\text{O}^+/\text{CH}_3\text{SOF}$ -System. Durch Alkylierung von SO_2 erhält man das CH_3OSO^+ -Kation [19-21] :


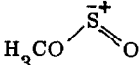
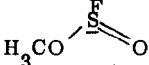


Verglichen mit dem SO_2 ($d(\text{SO}) = 1.43 \text{ \AA}$ [22]) ist in (14) einer der SO-Abstände erheblich verlängert ($d(\text{S-O}) = 1.491 \text{ \AA}$), der andere stark verkürzt ($d(\text{S=O}) = 1.378 \text{ \AA}$) [19]. Aufgrund dieser Abstände besitzt nach Ansicht der Autoren neben (G) auch die Grenzstruktur (F) ein erhebliches Gewicht.



Andererseits führen positive Ladungen allgemein zu Bindungsverkürzungen [10], die gefundenen Abstände widersprechen nicht unbedingt der Grenzstruktur (E). Für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in (E) sind keine d-Orbitale notwendig, die S=O-Bindung kommt durch reine $p_\pi(\text{O})-p_\pi(\text{S})$ -Wechselwirkung zustande. Analog dazu lassen sich die Bindungsverhältnisse in (D) beschreiben.

Die IR-Daten der S-O-Spezies gibt die folgende Tabelle wieder (cm^{-1}) :

	 [23]	 [19]	 [24]
$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1363		
$\nu(\text{S=O})$		1315	1235
$\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$	1151		
$\nu(\text{S-O})$		995	(?)
$\nu(\text{SO})$	1257	1155	(1100)

Wie bei den Schwefel(IV)-Verbindungen (8), so kann man auch hier aus den IR-Spektren eine Verstärkung der Bindungen durch die positive Ladung des

zentralen Schwefelatoms ablesen (verglichen mit den entsprechenden isoelektronischen Phosphorverbindungen) :

	OPF ₃ [12]	OSF ₃ ⁺ [13]	OPF ₂ NR ₂ [14]	(9a)	(9b)	(9c)
ν (X=O)	1415	1538/1529	1312	1415	1410	1410
ν_{as} (X-F)	990	1063/1057	900	925	920	905
ν_{sym} (X-F)	873	911	885	890	900	895
ν (X-N)			709	715	725	712

X = P, S

Verglichen mit dem OPF₃ sind im OSF₃⁺ alle Valenzschwingungen sehr stark nach höheren Wellenzahlen verschoben. In den Dimethylaminoderivaten ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt. Die ν (SF) liegen jedoch noch deutlich höher als die ν (PF) im OPF₂N(CH₃)₂. Die SO-Valenzschwingungen in (9) fallen in den Bereich der CH₃-Deformationsschwingungen. Aufgrund des Vergleiches mit OPF₃/OSF₃⁺ erscheint die Zuordnung der Banden bei 1415/1410 cm⁻¹ als ν (S=O) wahrscheinlich.

IIa. DREIFACH KOORDINIERTER SCHWEFEL(IV)-KATIONEN

Die Erhöhung der Fluorid-Ionen-Donorfähigkeit des Thionylfluorids O=SF₂ sollte auf zwei Wegen möglich sein : (a) Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs durch eine Alkyliminogruppe und (b) Austausch eines Fluorliganden durch eine Dialkylaminogruppe. Während die Umsetzung von Methylschwefeldifluoridimid mit AsF₅ nur zu Zersetzungsprodukten führt und CF₃NSF₂ kein stabiles Salz oder Addukt bildet,

Man beobachtet ein Absinken von $\tilde{\nu}$ (SO) ($\hat{=} \frac{\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2) + \nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)}{2}$) beim Übergang SO₂ \longrightarrow CH₃OSO⁺ \longrightarrow CH₃OSOF, ν (S=O) im Kation liegt erwartungsgemäß höher als $\tilde{\nu}$ (SO) im SO₂ und ν (S=O) in CH₃OSOF.

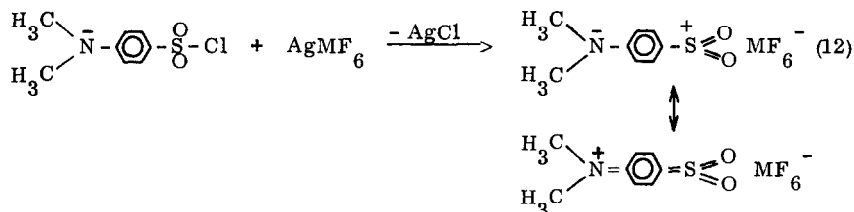
Eine Übertragung dieser Überlegungen auf das isostere System R-N=S=O [ν_{as} (NSO) \sim 1230-1300 cm⁻¹, ν_{sym} (NSO) \sim 1110-1180 cm⁻¹ [25]] - R₂N-S=O⁺ - R₂N-S(=O)F [ν (S=O) 1230 cm⁻¹, ν (S-N) 702 cm⁻¹ [24]] macht eine Zuordnung

von $\nu(\text{S}=\text{O})$ bei $1290\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{S}-\text{N})$ bei $950\text{--}965\text{ cm}^{-1}$ wahrscheinlich (fraglich ist jedoch, ob eine Zuordnung wegen der zu erwartenden Kopplung sinnvoll ist).

Das Amino-Imino-Kation $>\text{N}-\underline{\text{S}}^+=\text{N}-$ in (13) ist isoelektronisch zu der vor einiger Zeit entdeckten Verbindungsklasse der Phosphotriazene $\text{R}_2\text{N}-\bar{\text{P}}=\text{NR}$ [18], die $-\text{X}=\text{N}$ -Doppelbindungen in beiden Systemen lassen sich durch $p_{\pi}(\text{N})-p_{\pi}(\text{X})$ -Wechselwirkungen ($\text{X} = \text{S}, \text{P}$) beschreiben.

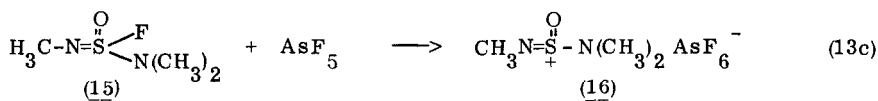
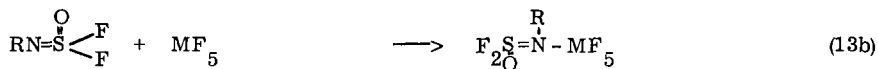
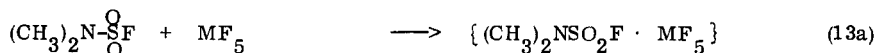
IIb. DREIFACH KOORDINIERTE SCHWEFEL(VI)-KATIONEN

Bisher ist nur ein stabiler Vertreter dieser Verbindungsklasse in der Literatur beschrieben [26]. Die Darstellung des Sulfonyliminkations gelang gemäß

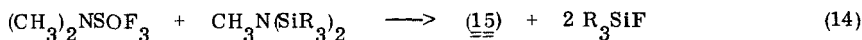


Die Stabilität des Kations beruht darauf, daß die positive Ladung vom Schwefel auf den Stickstoff übertragen werden kann unter Ausbildung der angegebenen chinoiden Grenzstruktur [26].

Die Darstellung dreifach koordinierter S(VI)-Kationen durch Fluorid-ionen-abstraktion ist erheblich schwerer als im S(IV)-System. So bilden die Dimethylaminosulfonylfluoride mit Fluor-Lewis-Säuren nur instabile Addukte, Schwefeloxiddifluoridimide koordinieren über den Stickstoff [27, 28], erst nach Einführung einer Amino- und einer Iminogruppe läßt sich ein Fluoridion abspalten :



Die Bildung der ionischen Verbindung (16) geht eindeutig aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum hervor. Ein Signal im SF-Bereich wird nicht gefunden, dagegen beobachtet man das 1 : 1 : 1 : 1-Quartett für das AsF_6^- -ion. Die Verbindung (15) ist, wie andere Schwefeloxidmonofluoridimide [29], leicht zugänglich aus $(\text{CH}_3)_2\text{NSOF}_3$ und dem entsprechenden N-silylierten Amin :



EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangsverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ [6], $(\text{CH}_3)_2\text{NSOF}_3$ [30], $(\text{CH}_3)_2\text{NSOF}$ [31], CF_3NSF_2 [32], $(\text{CH}_3)_2\text{NSiR}_3$ [33] und $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ [34] wurden nach Literaturvorschrift, AsF_5 und SbF_5 aus As_2O_3 bzw. Sb_2O_3 und F_2 [35] dargestellt. Die Trocknung von SO_2 erfolgte durch Aufbewahrung über P_4O_{10} bei Raumtemperatur. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker E-60 (Raumtemp., Lösungen in flüss. SO_2 , CFCl_3 bzw. Neopentan als int. Stand.; Chem.-Shift-Angaben (bez. auf CFCl_3 bzw. TMS) : Hochfeld-negativ, Tieffeld-positiv), die Massenspektren (70 eV) mit einem CH 5-Gerät der Atlas-Werke und die IR-Spektren (kap. Film, Nujol bzw. Kel-F-Verreibung, AgCl-Platten) mit einem Perkin-Elmer 325 vermessen. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor - Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Salze

10 - 20 mmol der entsprechenden Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindung, etwa 20 ml SO_2 und die stöchiometrische Menge (SbF_5) oder ein 10%iger Überschuß an Lewis-Säure (AsF_5 , BF_3) wurden bei -196° in Glasbomben, versehen mit Teflonventilen, zusammenkondensiert, auf -80° erwärmt und langsam unter Rühren auf RT gebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben die gewünschten Salze in quantitativer Ausbeute als Rückstand.

Dimethylamino-Schwefel(IV)difluoridhexafluoroantimonat $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{SF}_2 \cdot \text{SbF}_6^-$

(8a)

IR : 3045 m, 2980 w, 1470 m, 1450 m, 1420 sh, 1320 s, 1175 s, 1055 s, 1010 s, 835 s, 780 s, 650 vs, 525 m.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,61 ppm (tr); ^{19}F : δ (SF) + 16,56 ppm (sept); J (H-F) 7,5 Hz

Analyse : Gef. C, 7,2; F, 41,4; H, 1,88; N, 4,19; S, 8,96; Sb, 33,72.

Für $C_2F_8H_6N_2Sb$ (349,88) ber. C, 6,86; F, 43,44; H, 1,73; N, 4,00; S, 9,16; Sb, 34,80.

Dimethylamino-Schwefel(IV)difluoridhexafluoroarsenat $(CH_3)_2\overset{+}{NS}F_2\overset{-}{AsF_6}$

(8b)

IR : 3045 m, 2980 w, 1475 s, 1450 s, 1415 sh, 1310 s, 1165 s, 1045 s, 1005 s, 840 s, 780 s, 700 vs, 525 m.

NMR : 1H : δ (C-H) + 3,62 ppm (tr); ^{19}F : δ (S-F) + 16,66 ppm (sept)
J (H-F) 7,5 Hz; δ (As-F) - 59,08 ppm (1 : 1 : 1 : 1 Quart) J (As-F) ~ 900 Hz

Analyse : Gef. As, 24,6; C, 8,0; F, 50,0; H, 2,12; N, 4,65; S, 10,4.

Für $AsC_2F_8H_6NS$ (303,05) ber. As, 24,72; C, 7,93; F, 50,15; H, 2,0 N, 4,62; S, 10,58.

Dimethylamino-Schwefel(IV)difluoridtetrafluoroborat $(CH_3)_2\overset{+}{NS}F_2\overset{-}{BF_4}$

(8c)

IR : 3020 m, 2985 w, 1475 s, 1445 s, 1410 sh, 1320 s, 1280 s, 1200 sh, 1160 - 1000 vs, 995 sh, 835 s, 760 s, 525 w, 510 m.

NMR : 1H : δ (C-H) + 3,57 ppm (tr); ^{19}F : δ (S-F) + 15,27 ppm (sept)
J (H-F) 7,5 Hz; δ (B-F) + 134,1 ppm

Analyse : Gef. B, 5,25; C, 12,1; F, -; H, 3,02; N, 6,5; S, 15,2.

Für $BC_2F_6H_6NS$ (200,94) ber. B, 5,38; C, 11,95; F, 56,73; H, 3,01; N, 6,97; S, 15,96.

Dimethylamino-Schwefel(VI)oxididifluoridhexafluoroantimonat

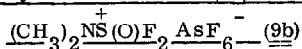
$(CH_3)_2\overset{+}{NS}(O)F_2\overset{-}{SbF_6}$ (9a)

IR : 3060 m, 2980 w, 1480 s, 1450 m, 1430 m, 1415 sh, 1350 w, 1300 s, 1160 s, 1025 vs, 925 sh, 890 vs, 825 w, 715 sh, 630 vs, 520 m, 497 s, 480 sh, 465 s, 432 m.

NMR : 1H : δ (C-H) + 3,71 ppm (tr); ^{19}F : δ (S-F) + 41,33 ppm (sept)
J (H-F) 3,2 Hz; δ (Sb-F) - 118,3 ppm (mult)

Analyse : Gef. C, 6,6; F, 41,7; H, 1,78; N, 3,92; O, -; S, 8,7;

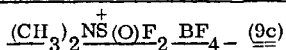
Sb, 33,1. Für $C_2F_8H_6NOSSb$ (365,88) ber. C, 6,57; F, 41,54; H, 1,65; N, 3,83; O, 4,37; S, 8,76; Sb, 33,28.

Dimethylamino-Schwefel(V)oxiddifluoridhexafluoroarsenat

IR : 3070 m, 2980 w, 1480 s, 1430 s, 1420 s, 1370 s, 1340 m, 1305 s, 1245 m, 1165 s, 1030 vs, 925 vs, 900 sh, 810 m, 715 vs, 525 w, 495 m, 480 m, 468 m.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,56 ppm (tr); ^{19}F : δ (S-F) + 42,2 ppm (sept)
J (H-F) 3,2 Hz; δ (As-F) - 60,4 ppm (1 : 1 : 1 : 1 Quart) J (As-F) 923 Hz

Analyse : Gef. As, 23,6; C, 7,7; F, 47,3; H, 1,99; N, 4,53; O, -; S, 10,0. Für $\text{AsC}_2\text{F}_8\text{H}_6\text{NOS}$ (319,05) ber. As, 23,48; C, 7,53; F, 47,64; H, 1,90; N, 4,39; O, 5,01; S, 10,05.

Dimethylamino-Schwefel(V)oxiddifluoridtetrafluoroborat

IR : 3070 m, 2980 w, 1480 s, 1430 s, 1410 s, 1310 s, 1250 sh, 1170 w, 1120 - 1020 vs, 905 sh, 895 vs, 712 w.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,70 ppm (tr); ^{19}F : δ (S-F) + 41,35 ppm (sept)
J (H-F) 3,2 Hz; δ (B-F) - 144,83 ppm (s, br)

Analyse : Gef. B, 4,32; C, 11,3; F, -; H, 2,71; N, 6,0; O, -; S, 14,6. Für $\text{BC}_2\text{F}_8\text{H}_6\text{NOS}$ (216,94) ber. B, 4,98; C, 11,07; F, 52,54; H, 2,78; N, 6,45; O, 7,37; S, 14,78.

Dimethylamino-Schwefel(IV)oxidhexafluoroantimonat $(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}\text{SO SbF}_6^-$

(11a)

IR : 3040 m, 2960 w, 1455 m, 1435 s, 1400 w, 1300 s, 1245 s, 1175 m, 1040 s, 960 s, 660 vs, 512 m.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,98 ppm (s); ^{19}F : kein Signal beobachtet

Analyse : Gef. C, 7,6; F, 35,7; H, 1,92; N, 4,36; O, -; S, 9,4; Sb, 37,9. Für $\text{C}_2\text{F}_6\text{H}_6\text{NOSSb}$ (327,88) ber. C, 7,32; F, 34,8; H, 1,83; N, 4,27; O, 4,88; S, 9,78; Sb, 37,13.

Dimethylamino-Schwefel(IV)oxidhexafluoroarsenat $(\text{CH}_3)_2\text{NSOAsF}_6^-$

(11b)

IR : 3040 m, 2960 w, 1455 m, 1435 s, 1400 w, 1295 s, 1240 s, 1170 m,
1030 s, 960 s, 700 vs, 512 m.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,83 ppm (s); ^{19}F : δ (As-F) - 64,2 ppm
(1 : 1 : 1 : 1 Quart) J(As-F) 935 Hz

Analyse : Gef. As, 26,7; C, 8,7; F, 40,1; H, 2,17; N, 4,97; O, -;
S, 11,2. Für $\text{AsC}_2\text{F}_6\text{H}_6\text{NOS}$ (281,05) ber. As, 26,66; C, 8,55; F, 40,56;
H, 2,15; N, 5,00; O, 5,69; S, 11,41.

Dimethylamino-Schwefel(IV)oxidtetrafluoroborat $(\text{CH}_3)_2\text{NSOBF}_4^-$

(11c)

IR : 3040 m, 2960 w, 1460 m, 1440 s, 1400 w, 1300 s, 1250 s, 1180 m,
1140 - 1000 vs, 965 s, 820 w, 770 w, 705 w, 525 s, 515 s.

NMR : ^1H : δ (C-H) + 3,84 ppm ; ^{19}F : kein Signal beobachtet

Analyse : Gef. B, 6,0; C, 13,7; F, -; H, 3,75; N, 8,0; O, -; S, 17,9.
Für $\text{BC}_2\text{F}_4\text{H}_6\text{NOS}$ (178,94) ber. B, 6,04; C, 13,42; F, 42,47; H, 3,38;
N, 7,83; O, 8,94; S, 17,92.

N-Trifluormethyl-S-Dimethylamino-Schwefelmonofluoridimid

$(\text{CF}_3\text{NS(F)N}(\text{CH}_3)_2)$ (12)

Äquimolare Mengen CF_3NSF_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ werden bei -196° in
eine Glasbombe kondensiert und langsam auf RT gebracht. Bei der fraktionierten
Kondensation des Reaktionsgemisches erhält man (12) mit 85% Ausbeute.
Kp (8 Torr) 40°

IR : 2980 w, 2930 m, 1670 m, 1640 m, 1470 s, 1450 s, 1405 m, 1300 vs,
1260 vs, 1195 vs, 1140 s, 1090 vs, 1050 sh, 960 vs, 820 s, 720 m, 660 s, 610 sh,
580 vs, 440 m.

NMR : ^1H : δ (CH_3) + 2,95 ppm (d); ^{19}F : δ (S-F) + 31,68 ppm (br),
 δ (CF_3) - 44,33 ppm (d); J(CH_3 -SF) 5,0 Hz; J(CF_3 -SF) 6,75 Hz

Massenspektrum : 162; 140 (M-2 F); 131; 114; 111; 85; 76 ((CH₃)₂NS);
69 (CF₃); 65 (NSF); 64; 57; 48; 46 (NS); 44 ((CH₃)₂N); 43; 42; 41; 40; 32.

Analyse : Gef. C, 20,28; F, 42,0; H, 3,47; N, 15,61; S, 18,06. Für
C₃F₄H₆N₂S (178,15) ber. C, 20,22; F, 42,65; H, 3,39; N, 15,72; S, 18,00.

N-Trifluormethyl-S-Dimethylamino-Schwefelimid-Hexafluoroarsenat

(13)

IR : 3040 m, 1460 s, 1430 s, 1405 w, 1275 vs, 1260 vs, 1210 vs,
1195 vs, 1180 s, 1110 vs, 1040 w, 985 s, 700 vs, 605 w.

NMR : ¹H : δ (CH₃) + 3,89 ppm (s); ¹⁹F : δ (CF₃) - 50,9 ppm (s);
δ (As-F) - 59,95 ppm (1 : 1 : 1 : 1 Quart); J (As-F) 910 Hz.

Analyse : Gef. As, 21,8; C, 10,4; F, 48,0; H, 1,73; N, 7,9; S, 9,4.
Für AsC₃F₉H₆N₂S (348,07) ber. As, 21,52; C, 10,35; F, 49,1; H, 1,74; N, 8,05;
S, 9,21.

N-Methyl-S-Dimethylamino-Schwefeloxid-Monofluoridimid

(CH₃)NS(O)(F)N(CH₃)₂ - (15)

In eine Glasbombe werden äquimolare Mengen (CH₃)₂NS(O)F₃ und
CH₃N(Si(CH₃)₃)₂ einkondensiert und langsam auf RT gebracht. Nach Entfernen
des R₃SiF wird über eine 10 cm Füllkörperkolonne fraktioniert destilliert. (15)
ist eine schwach gelbe hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Kp (25 Torr) 65⁰.
Ausbeute : 62%.

IR : 2960 sh, 2940 s, 2840 m, 1455 s, 1440 sh, 1395 w, 1330 s, 1285 s,
1215 s, 1115 w, 1050 s, 980 s, 880 m, 820 s, 715 vs, 690 sh, 650 s.

NMR : ¹H : δ (N(CH₃)) + 3,12 Hz (d); J(H-F) 5,0 Hz; δ (N(CH₃)₂)
+ 3,18 Hz (d); J(H-F) 1,8 Hz; ¹⁹F : δ (S-F) + 41,35 Hz (quart. v. sept.)

Massenspektrum : 140 (M); 126; 110 (M-2 CH₃); 104 (SiF₄);
96 (S(O)(F)NCH₃); 92 (NS(O)NCH₃); 91; 85 (SiF₃); 78; 77 (S(O)NCH₃);
76 (NS(O)N); 72; 67 (SOF); 60 (NSN); 50; 48 (SO); 44 (N(CH₃)₂); 43; 42; 41;
34; 32.

Analyse : Gef. F, 13,9; N, 20,2. Für C₃FHNOS (140,18) ber.
F, 13,55; N, 19,98. (Weitere Werte wurden nicht bestimmt.)

N-Methyl-S-Dimethylamino-Schwefeloxidimid-Hexafluoroarsenat



IR : 3072 w, 3040 w, 2970 m, 1460 m, 1420 sh, 1340 s, 1270 s, 1160 s,
1130 m, 1070 s, 1035 w, 995 s, 850 s, 700 vs, 495 m, 480 m.

NMR : ^1H : $\delta(\text{C-H}(\text{NCH}_3)) + 2,86$ ppm (s); $\delta(\text{C-H}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)) + 3,1$ ppm (s);
 ^{19}F : $\delta(\text{As-F}) - 62,08$ ppm (1 : 1 : 1 : 1 Quart); $J(\text{As-F}) 925$ Hz.

Analyse : Gef. As, 24,2; C, 11,8; F, 36,5; H, 2,88; N, 9,1; O, -;
S, 10,5. Für $\text{C}_3\text{F}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{OS}$ (310,09) ber. As, 24,16; C, 11,62; F, 36,76;
H, 2,93; N, 9,03; O, 5,15; S, 10,34.

DANK

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

LITERATUR

- 1 Aus der Diplomarbeit von H. Henle. Göttingen 1977.
- 2 Vergl. auch Diskussion bei R. Mews. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 19, 185 (1976).
- 3 N. Bartlett und P. L. Robinson, Chem. Ind. 1351, 1956
N. Bartlett und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 3417 (1961).
- 4 F. Seel und O. Detmer, Angew. Chem. 70, 163 (1958)
F. Seel und O. Detmer, Z. anorg. allg. Chem. 301, 113 (1959).
- 5 P. A. W. Dean und R. J. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7260 (1969)
M. Brownstein und R. J. Gillespie, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2718 (1970).
- 6 G. C. Demitras und A. G. Mac Diarmid, Inorg. Chem. 6, 1903 (1967).
- 7 Das zu (8a) analoge Chlorderivat $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}_2^+ \text{SbCl}_6^-$ konnte durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_2\text{NS}]_2$ mit Chlor in Gegenwart von SbCl_5 dargestellt werden :
W. Warthmann und A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 418, 145 (1975).
- 8 Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren von (8c) ist vor kurzem diskutiert worden :
A. H. Cowley, D. J. Pagel und M. L. Walker, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7065 (1978).
Die Autoren kommen zu den gleichen Ergebnissen, wie von uns bereits kurz diskutiert [2].
- 9 E. D. Morris und C. E. Nordman, Inorg. Chem. 8, 1673 (1969).

- 10 D.D. Gibler, C.J. Adams, M. Fischer, A. Zalkin und N. Bartlett, *Inorg. Chem.* 11, 2325 (1972).
- 11 R.G. Cavell, *J. Chem. Soc.* 1992 (1964).
- 12 E.A. Robinson, *Can. J. Chem.* 41, 3021 (1963)
- 13 M. Brownstein, P.A.W. Dean und R.J. Gillespie, *JCS, Chem. Comm.* 1970,
- 14 D. Köttgen, H. Stoll, E. Walter und J. Goubeau, *Z. Phys. Chem. (NF)* 92, 285 (1974).
- 15 W. Warthmann und A. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 418, 61 (1975).
- 16 G. Kresze und M. Rössert, *Angew. Chem.* 90, 61 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 17, 63 (1978).
- 17 G. Kresze und M. Rössert, *Angew. Chem.* 90, 61 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 17, 64 (1978).
- 18 z.B. E. Niecke und O.J. Scherer, *Nachr. Chem. Techn.* 23, 395 (1975).
- 19 R.J. Gillespie, F.G. Riddell und D.R. Slim, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 8069 (1976).
- 20 P.E. Peterson, R. Brockington und D.W. Vidrine, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 2660 (1976).
- 21 G.A. Olah, D.J. Donovan und H.C. Lin, *ibid* 98, 2661 (1976)
- 22 z.B. B. Post, R.S. Schwartz und J. Fankuchen, *Acta Cryst.* 5, 372 (1952)
- 23 M. Allavena, R. Rysnik und D. White, *J. Chem. Phys.* 50, 3399 (1969)
- 24 R. Keat, D.S. Ross und D.W.A. Sharp, *Spectrochim. Acta* 27A 2219 (1971)
- 25 A. Herbrechtsmeier, *Dissertation Göttingen* 1976
- 26 E. Lindner und H. Weber, *Chem. Ber.* 101, 2832 (1968)
- 27 H.C. Braeuer, *Diplomarbeit Göttingen* (1977)
S. Bellard, A.V. Rivera und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* B34, 1034 (1978)
- 28 R. Mews und H.C. Braeuer, *Z. anorg. allg. Chem.* 447, 126 (1978)
- 29 S.P. v. Halasz und O. Glemser, *Chem. Ber.* 104, 1256 (1971)
- 30 O. Glemser, S.P. v. Halasz und U. Biermann, *Z. Naturf.* 23b, 1381 (1968)
- 31 D.H. Brown, K.D. Crosbie, J.I. Darragh, D.S. Ross und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. (London)* A 914 (1970)
- 32 J.E. Griffiths und D.F. Sturman, *Spectrochim. Acta* 25A, 1355 (1969)
- 33 D. Mjörne, *Svensk. Kem. Tidskr.* 62, 120 (1950)
- 34 *Inorg. Synthesis* V, 58
- 35 N. Bartlett, persönliche Mitteilung