

Received: February 23, 1981

PRELIMINARY NOTE

FLUORINATION OF HEXAFLUROISOPROPYLIDENEIMIDOSULFENYLISOCYANATE
WITH XENONDIFLUORIDE

H. STEINBEISSER and R. MEWS

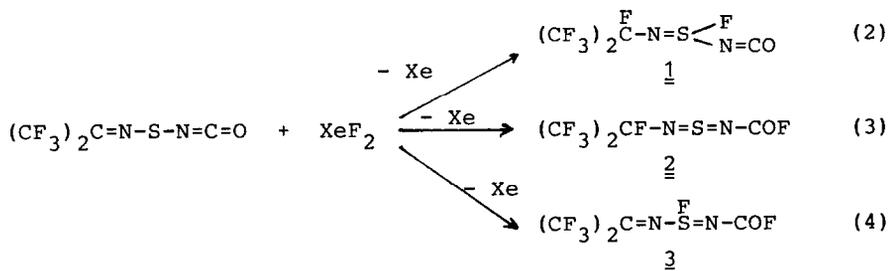
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
 Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (F.R.G.)

Das Imidosulfenyl-System $\text{>C} = \text{N} - \text{S} - \text{X}$ läßt sich als verkürztes Diensystem auffassen [1]. Statt der bekannten 1,4-Additionen erfolgen in diesem Falle 1,3-Additionen, die Rolle der zweiten Doppelbindung übernimmt der oxidierbare Schwefel :



Als mildes Fluorierungsreagenz für dieses System ist das XeF_2 geeignet, ohne Zusatz von Lewis-Säuren erfolgt gezielt die Oxidation von S(II) zu S(IV) [1].

Im Hexafluorisopropylidenimidosulfenylisocyanat $(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{N} - \text{S} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$ [2] liegt formal ein verkürztes Trien vor; 1,3 und 1,5-Additionen sind denkbar :



Bei Raumtemperatur tritt nahezu quantitativ Reaktion unter Bildung des S-Isocyanatoschwefelmonofluoridimids 1 (1,3 Addition) und des Schwefeldiimids 2 (1,5 Addition) ein (Ausbeute 95 %). Die ebenfalls mögliche 1,3 Addition zu dem Isomeren 3 wird nicht beobachtet.

Wegen der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen gelang es nicht, die Isomeren 1 und 2 gaschromatographisch zu trennen. Ihre eindeutige Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse [3] sowie durch IR- und NMR-Spektroskopie.

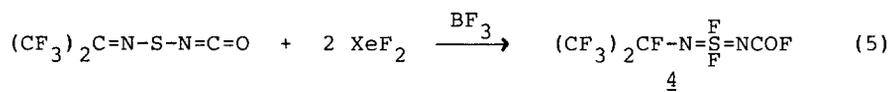
Im IR-Spektrum der Mischung findet man sowohl die Banden der Isocyanatgruppe (ν_{as} (NCO) 2200, ν_{sym} (NCO) 1408 cm^{-1}) von 1 als auch die des Fluorformylrestes (ν (CO) 1850 cm^{-1}) von 2, C=N-Valenzschwingungen im Bereich von 1700 cm^{-1} werden nicht beobachtet.

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von 1 zeigt: δ (CF_3 (A)/ CF_3 (B)) - 80.5, δ (CF) - 150.0 und δ (SF) + 56.6 ppm. Das Aufspaltungsmuster (A_3B_3) der prochiralen (CF_3)₂C-Gruppe ist wegen des asymmetrischen Schwefelatoms sehr komplex. Es konnten deshalb lediglich ermittelt werden: J (CF-SF) 14.1 und J (CF_3 (A)-CF) \approx J (CF_3 (B)-CF) = 4.8 Hz.

Die Verbindung 2 liefert ein Spektrum erster Ordnung mit δ (CF_3) - 79.4, δ (CF) - 142.2, δ (COF) + 16.8 ppm und J (CF_3 -CF) 4.8, J (CF-COF) 0.7, J (CF-COF) 4.5 Hz.

1 und 2 liegen wahrscheinlich nicht in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht vor, sondern sind als stabile Isomere anzusehen. Die Untersuchung der NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zeigt keine Verschiebung des Isomerenverhältnisses.

Führt man die Fluorierung in Gegenwart katalytischer Mengen BF_3 durch, so erfolgt - neben der Bildung großer Mengen an Zeretzungsprodukten - auch die Oxidation des zentralen Schwefels zu S (+6):



4 konnte bisher nur durch GC-MS-Messungen (314 (M^+), 295 ($\text{M}-\text{F}$)⁺) und ^{19}F -NMR (δ (SF_2) + 58.9 ppm) nachgewiesen werden.

DANK

Wir danken der Fa. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware (USA) für die kostenlose Überlassung von Hexafluoraceton und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 J. Varwig und R. Mews, J. Chem. Res. (M) 1, 2744 (1977);
(S) 1, 245 (1977)
- 2 H. Steinbeisser, R. Mews und O. Glemser,
Zt. Naturforsch. 32b, 160 (1977)
- 3 Ergebnisse der Elementaranalyse :
 $C_4F_8N_2OS$ (276.10) Ber. : C 17.40 F 55.05 N 10.14 S 11.61
Gef. : C 17.4 F 55.3 N 10.3 S 11.7