

Received: December 5, 1980

TETRATHIAZYL BIS [BIS (TRIFLUOROMETHYL)NITROXIDE]

R. MEWS

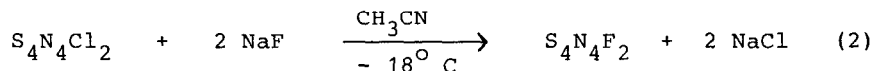
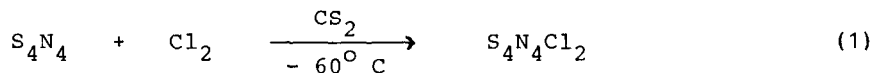
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

SUMMARY

S_4N_4 reacts with stoichiometric amounts of $(CF_3)_2NO\cdot$ to give $S_4N_4 [ON(CF_3)_2]_2$.

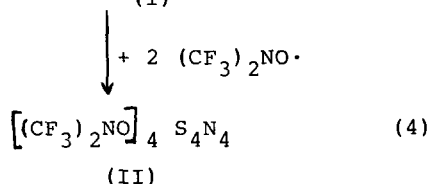
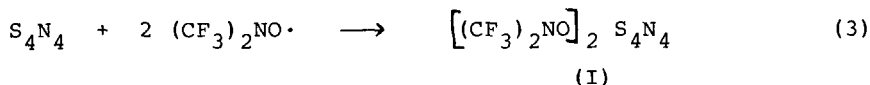
EINLEITUNG

Während die Fluorierung des S_4N_4 mit AgF_2 in CCl_4 zu $S_4N_4F_4$ führt [1], liefert die Chlorierung $S_3N_3Cl_3$ als stabiles Endprodukt [2]. Zborilova und Gebauer gelang es, bei tiefen Temperaturen und durch Wahl der geeigneten Stöchiometrie erstmalig, mit dem $S_4N_4Cl_2$ ein Zwischenprodukt abzufangen [3]:



Mit Hilfe von NaF läßt sich das Chlor nucleophil substituieren.

In seinen chemischen Eigenschaften verhält sich das Bis(trifluormethyl)nitroxid-Radikal den Halogenen ähnlich [4]. Aus der Umsetzung von S_4N_4 mit überschüssigem $(CF_3)_2NO\cdot$ erhielten Emeleus und Poulet das Tetra-Additionsprodukt (II) [5]:



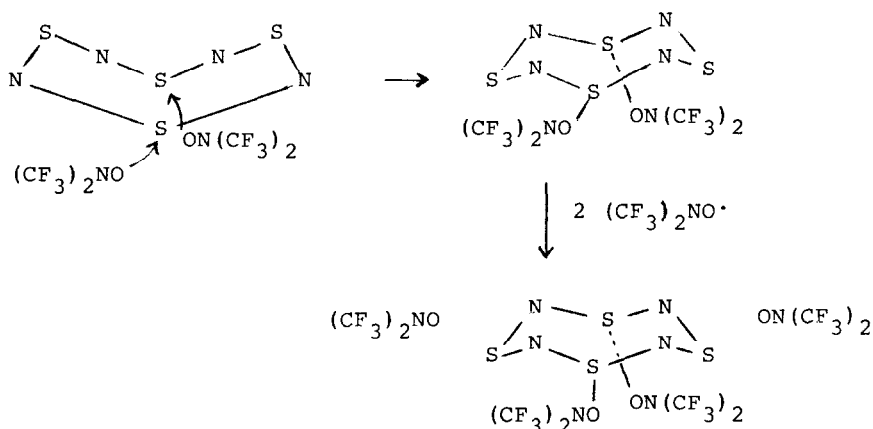
Es lag die Vermutung nahe, daß auch diese Reaktion über ein Di-Additionsprodukt (I) verläuft.

ERGEBNISSE

Setzt man S_4N_4 mit etwas mehr als der nach Gleichung (3) benötigten Menge des Radikals bei -20 bis $-10^\circ C$ in CCl_4 um, so läßt sich (I) in analysenreiner Form isolieren. (I) ist im Gegensatz zu (II) in CCl_4 gut löslich, durch Dekantieren der klaren Lösung und Eindampfen bis zur Trockene erhält man (I) als gelben Festkörper, Fp. $35^\circ C$, in nahezu quantitativer Ausbeute.

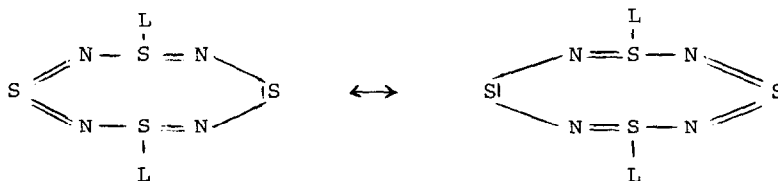
Im ^{19}F -nmr-Spektrum zeigt das Singulett im CF-Bereich ($\delta_{CF} -56.1$ ppm) das Vorhandensein nur eines Isomeren (auch im ^{19}F -nmr-Spektrum des $S_4N_4F_2$ wird nur ein Signal beobachtet [3]). Die mit dem Chlorid durchgeführten Reaktionen [6] lassen vermuten, daß es sich hierbei um das 1,4 SS'-cis-Isomere handelt.

Die am $S_4N_4F_4$ [7] und $S_4N_4[ON(CF_3)_2]_4$ [8] durchgeführten Strukturuntersuchungen zeigen, daß die Liganden alternierend in cis-trans-Position angeordnet sind. Damit ist als Mechanismus für die Bildung von (I) die cis-Addition zweier Radikale an durch trans-annulare Bindung verknüpfte Schwefelatome wahrscheinlich :



Die Einführung des dritten und vierten Liganden trans zu den beiden ersten unter Bildung von (II) ist sterisch begünstigt.

Für Verbindungen des Typs (I) wird eine gewisse Stabilität erwartet, da sie sich als 10π -Elektronensysteme auffassen lassen:



Erniedrigt man die Nucleophilie der Liganden L (L = F, Cl, $\text{ON}(\text{CF}_3)_2$), so besitzen die Verbindungen ionischen Charakter, wie z.B. $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}(\text{SbCl}_6)_2$ [9] und $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}(\text{SO}_3\text{F})_2$ [10].

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Ausgangsverbindungen $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ [11] und S_4N_4 [12] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. NMR (CFCl_3 int. Stand.): Bruker E-60; IR: Perkin-Elmer 325; Massenspektren: Varian MAT CH-5. Die Elementaranalysen bestimmt das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

0.8717 g S_4N_4 (4.730 mmol) und 20 ml CCl_4 werden in eine Glasbombe gefüllt und bei -196°C im Vakuum 1.60 g $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ (9.52 mmol) hinzukondensiert. Die Reaktionsmischung wird bei -10 bis -20°C 6 h gerührt, bei RT in einen trockenen Kolben dekantiert und im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel abgezogen. Als Rückstand verbleiben 2.25 g (I) (91 % Ausbeute).

Analyse: Gef. C 9.43, F 43.6, N 16.2, S 24.7; Ber. für $\text{C}_4\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4$ (520.324) C 9.23, F 43.82, N 16.15, S 24.65

IR (Nujol): 1301 vs, 1257 vs, 1211 vs, 1095 w, 1012 m, 977 s, 968 sh, 900 w, 799 w, 742 w, 718 sh, 710 m, 679 w, 658 w, 623 w, 602 vw, 545 w, 512 vw, 482 w.

MS: sowohl das E.I.- (70 eV, kalte Quelle) als auch das F.I.-Spektrum zeigen $[\text{M}-(\text{CF}_3)_2\text{NO}]^+$ und S_4N_4^+ als Bruchstücke höchster Massenzahl.

DANKSAGUNG

Herrn J. Schimkowiak danke ich für die Durchführung der Reaktionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 O. Glemser, H. Schröder und H. Haeseler,
Z. anorg. allg. Chem. 279, 28 (1955)
- 2 E. Demarcay, C.R. Acad. Sci. Paris 91, 854, 1066 (1880)
H. Schröder und O. Glemser,
Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 (1959)
- 3 L. Zborilova und P. Gebauer,
Z. Chem. 19, 32 (1979); Z. anorg. allg. Chem. 448, 5 (1979)
- 4 Übersicht z.B. bei H.G. Ang und Y.C. Sym,
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 16, 1 (1974)
- 5 H.J. Emeleus und R.J. Poulet,
J. Fluor. Chem. 1, 13 (1971/72)
- 6 H.W. Roesky, M.N.S. Rao, T. Nakajima und W.S. Sheldrick,
Chem. Ber. 112, 3531 (1979)
H.W. Roesky, C. Graf, M.N.S. Rao, B. Krebs und G. Henkel,
Angew. Chem. 91, 846 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)
18, 780 (1979)
- 7 G.A. Wieggers und A. Vos, Acta Cryst. 14, 5621 (1961);
16, 152 (1963)
- 8 R.A. Forder und G.M. Sheldrick,
J. Fluorine Chem. 1, 23 (1971/72)
- 9 R.J. Gillespie, D.R. Slim und J.D. Tyrer,
Chem. Comm. 1977, 253
- 10 F. Aubke und N.L. Paddock, persönliche Mitteilung
- 11 H.G. Ang, Chem. Comm. (1968) 1320
- 12 G. Brauer (Herausgeber), Handbuch der Präp. Anorg. Chem.
Bd I, S. 403 (Stuttgart 1975)