

Trifluormethansulfinsäure-Azid und Trifluormethan-
Schwefeloxidnitrid - Synthese und chemische Eigenschaften

THOMAS BECHTOLD und ALFRED EINGELBRECHT

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Universität Innsbruck (Österreich)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Synthese eines Perfluoroalkyl-Derivates von Sulfanur-
säure wurde über die thermische Abspaltung a) von OPCl_3
aus $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NPCl}_3$, b) von N_2 aus F_3CSON_3 versucht.
 $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NPCl}_3$ zersetzt sich jedoch erst über 500° unter
hauptsächlichlicher Abspaltung der F_3C -Gruppe. Das Trifluormethan-
sulfinsäure Azid, F_3CSON_3 , dessen Synthese aus dem Säure-
chlorid und NaN_3 bei -40° gelang, spaltet wie erwartet bei
 -10° Stickstoff ab, wobei sich primär das extrem reaktive,
nitrenartige $\text{F}_3\text{C}\cdot\text{SON}$ mit formaler S-N Dreifachbindung bildet.
Dieses Trifluormethan-Schwefeloxidnitrid oligomerisiert
spontan, oder kann mit einer Reihe von Substanzen Abfang-
reaktionen eingehen. So bilden sich mit Acetonitril ein
Dithiatriazin, mit $\text{F}_3\text{C}\cdot\text{SON}_3$ ein explosives Sulfonylimidoyl-Azid,
mit Trimethylsilyl-Azid ein N-Trimethylsilyl-trifluormethan-
sulfonylimidoyl-Chlorid, mit $\text{F}_3\text{C}\cdot\text{SOCl}$ ein N-substituiertes
Sulfonylimidoyl-Chlorid in zwei diastereomeren Formen.

SUMMARY

The synthesis of a perfluoroalkyl derivative of sulfanuric
acid was attempted via the thermal decomposition of a) OPCl_3
from $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NPCl}_3$ to yield OPCl_3 as a byproduct, b) F_3CSON_3 to
give the desired product by splitting off elemental nitrogen.
However $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NPCl}_3$ unexpectedly is stable up to 500° , when
it loses mainly the F_3C -group. Trifluoromethane sulfinic acid-
azide, F_3CSON_3 , which we synthesised from the acid chloride

and NaN_3 at -40° starts to decompose as expected around -10° forming as the primary intermediate F_3CSON , which can be formed containing a S-N triple bond, and which proved to be extremely reactive.

This trifluoromethan-sulfur oxide nitride oligomerizes spontaneously, or in presence of suitable compounds can be captured to yield various new compounds. With acetonitril a dithiatriazin is formed, with F_3CSON_3 an explosive sulfonimidoyl-azide, with trimethylsilyl azide, N-trimethylsilyl-trifluoromethan-sulfonimidoyl chloride. F_3CSOCl yields an N-substituted sulfonimidoyl chloride in two diastereomeric forms.

EINLEITUNG

Ziel der nachstehend beschriebenen Versuche war die Synthese eines entweder zyklischen oder polymeren Perfluoralkyl-Derivates von Sulfanursäure, z.B. $(\text{F}_3\text{CSON})_n$, analog dem von Kirsanov^[1] erstmals synthetisierten $(\text{ClSON})_3$ bzw. dem von Seel und Simon dargestellten zyklischen Sulfanurfluorid, $(\text{FSON})_3$, oder dessen polymerer Form.^[2-5]

Wir erhofften von diesen Verbindungen durch den Ersatz der hydrolysierbaren S-F bzw. S-Cl Bindungen durch die stabilere S- CF_3 Bindung eine grössere Resistenz gegen Hydrolyse.

Von den möglichen Synthesewegen erschien die thermische Zersetzung des $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ zu $(\text{F}_3\text{CSON})_n$ und POCl_3 in Analogie zur ursprünglichen Synthese von Sulfanurchlorid aus $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ ^[1] untersuchenswert.

Ausserdem bot sich die Umsetzung von Trifluormethan-sulfinsäure-Chlorid, F_3CSOCl , mit einem Azid und der nachfolgenden thermischen Zersetzung des erwarteten F_3CSON_3 unter Abspaltung von elementarem Stickstoff an, wie sie von Klüver und Glemser^[6]

zur Synthese von $(\text{ClSON})_3$ bzw. Maricich^[7] zur Darstellung eines analogen Phenylderivates, $(\text{PhSON})_3$, benützt worden war. Auch die kürzlich von Bucholt und Senning^[8] beschriebene Synthese von $\text{Cl}_3\text{CSO}_2\text{NH}_2$ gelang über das entsprechende Sulfin-säureazid Cl_3CSON_3 als Zwischenprodukt mit nachfolgender Abspaltung von Stickstoff und Hydrolyse der hypothetischen, eine formale $\text{S}\equiv\text{N}$ Dreifachbindung enthaltende nitrenartige Zwischenstufe, $\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{S}}\equiv\text{N}$

ERGEBNISSE und DISKUSSION

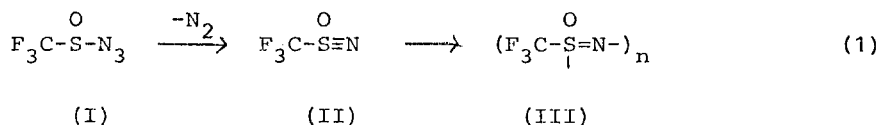
1) Thermolyse von $\text{F}_3\text{CSO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$

Die von Roesky et al.^[9] erstmals beschriebene Verbindung erwies sich überraschend stabil gegen eine thermische Abspaltung von OPCl_3 und konnte grossteils unzersetzt durch ein auf 500° erhitztes Glasrohr geleitet werden. Die Analyse der geringfügigen Zersetzungsprodukte zeigte entgegen den Erwartungen eine beginnende Abspaltung der F_3C -Gruppe vom Schwefel. Damit verhält sich diese Verbindung anders als die analoge Chlorverbindung $\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$, die bekanntlich bereits bei ca. 130° weitgehend quantitativ zum trimeren Sulfanurchlorid und OPCl_3 spaltet.^[1]

2) Trifluormethansulfinsäure-Azid

Alle bislang bekannten Sulfinsäure-Azide^[6-8] sind im Gegensatz zu dem relativ stabilen Trifluormethansulfonsäure-Azid^[12] thermisch instabil und spalten zwischen -30° und 0° elementaren Stickstoff ab. Die nitrenartigen Folgeprodukte stabilisieren sich durch Zyklisierung oder Polymerisation. Es konnte daher

erwartet werden, dass eine analoge Reaktionsfolge aus dem Trifluormethansulfinsäure-Azid direkt zu den von uns angestrebten Produkten gemäss (1) führen würde:

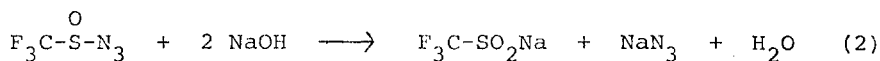


Das bei -35° in Acetonitril als Solvens aus dem Sulfinsäurechlorid, F_3CSOCl , durch Umsetzung mit NaN_3 dargestellte Azid (I) zeigte dann auch die erwartete thermische N_2 -Eliminierung. Das primäre Zwischenprodukt (II) ist jedoch ausserordentlich reaktiv, wie sich in einer Reihe von Folgereaktionen zeigte. Bei Abwesenheit geeigneter sonstiger Reaktionspartner erfolgt Oligomerisation zu (III) mit n ca. 5 - 10.

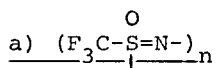
Obwohl wir das Azid (I) nicht in Substanz isolieren konnten, gelang der Beweis seiner Bildung durch die quantitative Verfolgung der N_2 -Abspaltung bei der Erwärmung ab ca. -10° .

Ein dem Azid zugeordnetes Singulett im ^{19}F -NMR-Spektrum (bei $-78,75$ ppm gegen CFCl_3) verschwindet dabei allmählich unter Auftreten neuer Signale je nach Art der Folgeprodukte.

Tropft man eine gekühlte Lösung des Azides unter Rühren in 1m NaOH, so erfolgt quantitative Hydrolyse gemäss (2):



Demnach verhält sich dieses Azid anders als die Azide aromatischer Sulfinsäuren,^[7] die mit Wasser unter gleichzeitiger N_2 -Abspaltung zu den entsprechenden Sulfonsäureamiden reagieren.

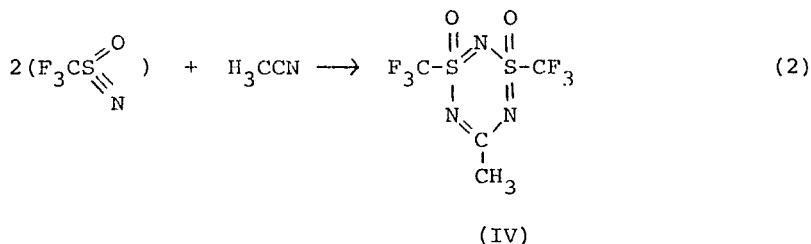


Die reaktive Zwischenstufe (II) mit der formalen Dreifachbindung des Stickstoffs an Schwefel konnte wegen ihrer grossen Tendenz zur Oligomerisation von uns ebenfalls nicht in Substanz isoliert werden. Langsame Zersetzung einer verdünnten Lösung von F_3CSON_3 in Acetonitril ergab nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum einen bräunlich-roten, glasartigen Rückstand, der sich als Gemisch von linearen Oligomeren mit n zwischen etwa 5 bis 10 erwies. Eine Ringschlussreaktion zu einem Trimeren oder Tetrameren analog den bekannten zyklischen Halogeniden der Sulfanursäure bzw. Thiazylhalogeniden^[10,11] wurde nicht beobachtet. Dünnschicht-Chromatographie liess die Anwesenheit von mindestens 5 verschiedenen Produkten erkennen. Die Detektion erfolgte dabei durch UV-Licht. Destillations- und Sublimations-Versuche aus dem Gemisch eine einheitliche, niedermolekulare Verbindung zu isolieren, waren nicht erfolgreich. Eine ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung zur Abschätzung der mittleren Kettenlänge (in 1,4 Dioxan) ergab den Wert 512 ± 48 , was etwa dem 4-fachen Formelgewicht entspricht. Da Spuren von Feuchtigkeit und andere Verunreinigungen sicher in Richtung zu kleinerer Molmasse wirken, ist dieser Wert eine untere Grenze. Im Massenspektrum des $(\text{F}_3\text{CSON})_n$ sind Ionen bis zu $m/e = 857$ sichtbar ($m/e 857 = \text{F}_3\text{CS}(\text{F}_3\text{CSON})_5\text{-SCF}_3$). Es können deutliche Serien von Ionen mit einem $m = 131$, dem Formelgewicht, unterschieden werden. Eine eindeutige Aussage über die Art der Endgruppen ist nicht möglich. Im ^{19}F -NMR-Spektrum einer Lösung der

Oligomeren in CH_3CN werden aber zahlreiche starke Signale beobachtet, die den unterschiedlichen F_3C -Gruppen zuzuordnen sind. Versuche zur Vakuum-Pyrolyse dieser Oligomeren, um dadurch zu ringförmigen Verbindungen $(\text{F}_3\text{CSON})_{3,4}$ zu kommen wie bei [12-14] den in gewissem Sinne vergleichbaren Phosphornitril-chloriden, schlugen fehl. Die Analyse der flüchtigen Produkte zeigte nur niedermolekulare Zersetzungsprodukte (F_3CSSCF_3 , F_3CSCF_3 , SO_2 u.a.)

b) Bildung eines Dithiatriazins mit Acetonitril

Schnelle Zersetzung relativ hoher Konzentrationen von (I) in Acetonitril als Solvens führt neben der Oligomerisation auch zu einer Reaktion des intermediär gebildeten (II) mit Solvensmolekülen gemäss (2):



Das gebildete 1-Methyl-3,5 bistrifluormethyl-3,5,2,4,6 dithiatriazin-3,5 dioxid (IV) ist eine leicht gelblich gefärbte, stabile Flüssigkeit ($\text{Kp}_{710} = 181-183^\circ$). Die beiden durch ihre Lage relativ zur Ringebene möglichen cis- bzw. trans-Isomeren konnten gaschromatographisch im Verhältnis 8 : 10 nachgewiesen werden. Auch die NMR-Spektren bestätigten die Anwesenheit beider Isomere, wobei die Äquivalenz der

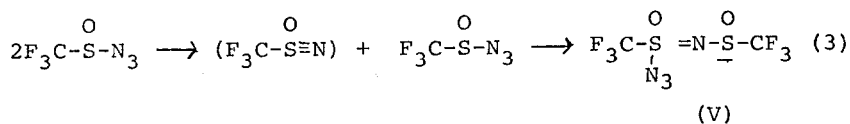
beiden F_3C -Gruppen in den jeweiligen Isomeren auf einen planaren Ring mit einer symmetrischen Mittelposition des Stickstoffs zwischen den Schwefelatomen und damit auf eine gewisse Aromatizität des Ringes verweist. Auch die Analyse des ^{13}C -NMR-Spektrums bestätigte das Vorliegen zweier Isomere. Eine destillative Trennung war uns jedoch nicht möglich.

c) Reaktionen in Dimethoxyethan

Die Reaktion von NaN_3 mit F_3CSOCl erfolgte auch in Dimethoxyethan als Lösungsmittel quantitativ bei -35° . Bei der anschliessenden raschen Zersetzung des F_3CSON_3 ist eine Oligomerisierung wieder die überwiegende Reaktion. Ein im Massenspektrum auftretendes Fragment mit $m/e = 324$ entspricht dem Ion $(F_3CSON)_3 - CF_3$, eine Isolierung der gesuchten Ringverbindung gelang jedoch nicht, da durch Umlagerung des Solvensmoleküls ein komplexes Produktgemisch entstanden war, dessen Auftrennung an der geringen Menge scheiterte.

d) Bildung eines Sulfonylimidoyl-Azides in Aceton.

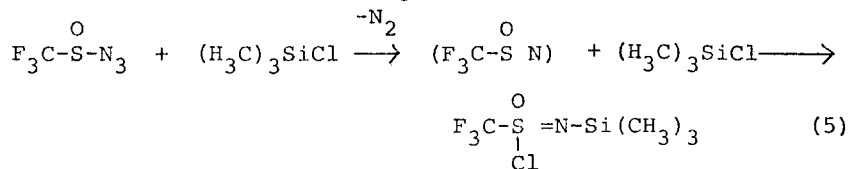
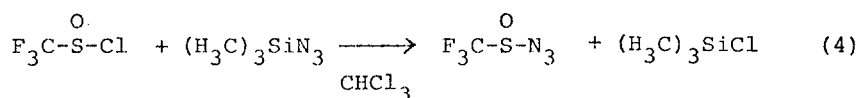
In Aceton findet ebenfalls bei -35° eine quantitative Umsetzung von NaN_3 mit F_3CSOCl statt. Bei der nachfolgenden raschen Zersetzung des gebildeten F_3CSON_3 tritt jedoch das Azid selbst als Abfangreagens für das monomere F_3CSON gemäss (3) auf:



Das dabei in relativ guter Ausbeute entstehende N-Trifluor-methylsulfinyl-trifluormethansulfonimidoyl-Azid (V) ist eine leicht gelb gefärbte, explosive Flüssigkeit. Da jedes Schwefelatom vier verschiedene Substituenten besitzt, sind beide Schwefelatome chirale Zentren, wodurch die Bildung von Diastereomeren möglich ist. Die beiden Enantiomerenpaare unterscheiden sich im ^{19}F -NMR-Spektrum geringfügig in der chemischen Verschiebung der jeweils gleichen F_3C -Gruppen und der Kopplungskonstanten zwischen den beiden F_3C -Gruppen der Moleküle.

e) Reaktion von (F_3CSON) mit Trimethylsilyl-Azid in Chloroform

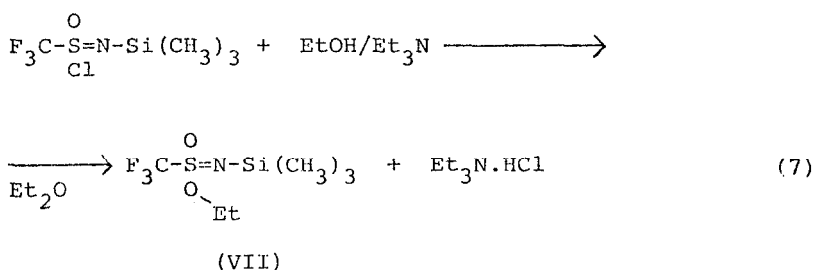
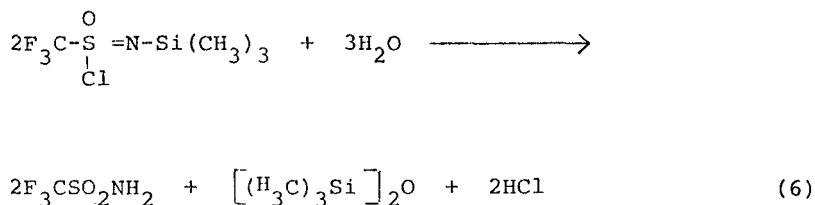
Zur Erreichung homogener Reaktionsbedingungen bei gleichzeitiger Verwendung eines weniger polaren Lösungsmittels wurde das F_3CSOCl in Chloroform mit Trimethylsilyl-Azid an Stelle von NaN_3 umgesetzt. Das dabei entstehende Trimethylsilyl-Chlorid (4) tritt jedoch bei der anschliessenden thermischen Zersetzung des F_3SON_3 ebenfalls als Abfangreagens für das monomere F_3CSON auf, wobei ein N-substituiertes Sulfonimidoyl-Chlorid (VI) gemäss (5) entsteht:



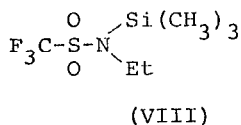
(VI)

(VI) ist eine stabile, gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -, ^{17}O - und ^{19}F -NMR-

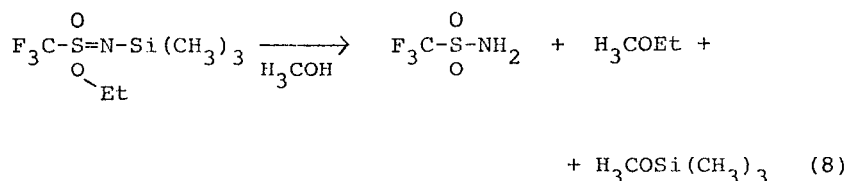
spektren sowie das Massenspektrum bestätigen die vorgeschlagene Struktur (VI). Eine chemische Bestätigung ergibt sich aus der Hydrolyse-Reaktion (6) sowie der mit ca. 50 % Ausbeute durchführbaren Substitutionsreaktion (7) zu (VII), einem N-Trimethylsilyl-trifluormethan-sulfonimidoyl-Ester:



(VII), eine ebenfalls leicht gelblich gefärbte Flüssigkeit zeigt die zu erwartenden NMR-Signale sowie ein passendes Massenspektrum. Theoretisch wären diese Daten aber auch auf eine Verbindung der Struktur (VIII) passend.



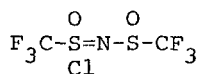
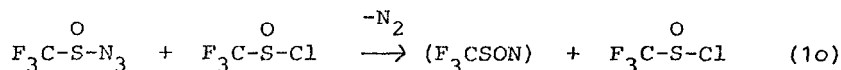
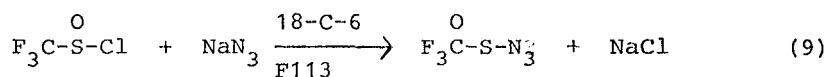
Um zwischen diesen beiden Strukturen entscheiden zu können wurde die Verbindung mit Methanol umgesetzt, da erwartet werden konnte, dass (VII) im Gegensatz zu (VIII) als starkes Alkylierungsmittel eine Reaktion gemäss (8) ergeben müsste:



Der Nachweis der Bildung von $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{NH}_2$ in hoher Ausbeute sowie die spektroskopischen Nachweise der anderen Produkte der Reaktion (8) entschieden eindeutig für die Struktur (VII).

f) Reaktion in Frigen 113 bei Gegenwart eines Phasentransferkatalysators

Eine Umsetzung von NaN_3 mit F_3CSOCl im wenig polaren, nicht solvatisierenden Lösungsmittel Frigen 113 ($\text{F}_2\text{ClC}-\text{CFCl}_2$) gelang nur, wenn das NaN_3 durch einen Phasentransferkatalysator in Lösung gebracht wurde. Ohne Katalysatorzusatz fand keine Reaktion statt.^[15] Die Fest-Flüssig Phasentransferkatalyse = PTK gelang mit dem Kronenäther 18-Krone-6. Benzyltriethylammoniumchlorid war als Katalysator nicht geeignet. Da die katalysierte Reaktion (9) bei Raumtemperatur nur sehr langsam ablief, fand im Reaktionsansatz eine Zersetzung des $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{N}$ in Gegenwart eines grossen Überschusses an F_3CSOCl statt. Es kam dabei zur Reaktion zwischen $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{N}$ und dem reaktiven Säurechlorid F_3CSOCl nach Glg. (10) wobei wie bei (5) wiederum ein N-substituiertes Sulfonimidoylchlorid (IX) gebildet wurde:

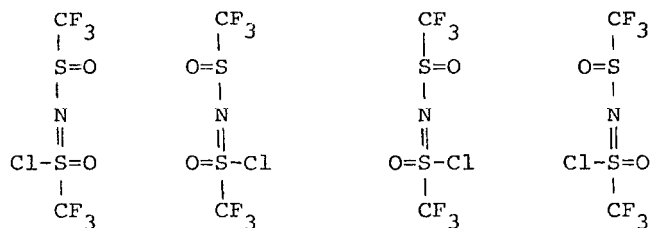


(IX)

Die Reaktion kam wiederholt zum Stillstand und musste durch weiteren Zusatz an Katalysator erneut gestartet werden.

Der Versuch wurde bei ca. 54 % Umsatz (über die Gasentwicklung gemessen) gestoppt und aufgearbeitet, um zu starke Verunreinigung durch weitere Katalysatormengen zu vermeiden.

(IX) ist eine leicht bewegliche, gelbliche Flüssigkeit mit einem bemerkenswerten ^{19}F -NMR-Spektrum, das wieder die Anwesenheit zweier Diastereomerer (IXa) und (IXb) aufzeigt, wobei im einen Enantiomerenpaar eine Kopplung zwischen den F_3C -Gruppen auftritt, während das andere Enantiomerenpaar aufgrund einer unterschiedlichen Lage der beiden F_3C -Gruppen zueinander, keine derartige Kopplung zeigt.

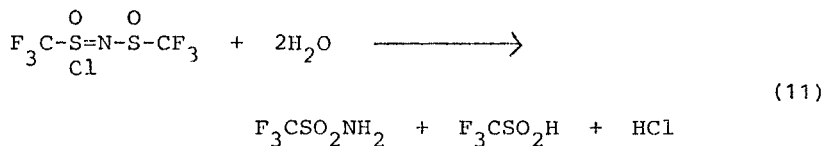


(IXa)

(IXb)

Auch die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden F_3C -Gruppen der Diastereomeren (IXa) bzw. (IXb) beweist für die F_3C -Gruppen je nach Diastereomer eine geringfügig unterschiedliche chemische Umgebung, sofern es infolge eines partiellen Doppelbindungscharakters der S-N Bindung zwischen Sulfinylgruppe und Stickstoffatom zur Einschränkung der Rotation um die S-N Bindung kommt.

(IX) reagiert mit Wasser gemäss (11):



Dabei werden Trifluormethansulfonamid sowie F_3CSO_2H und HCl gebildet.

Bei einem Umsatzversuch mit dem für die Komplexierung von Salzen mit Na^+ als Kation geeigneten Kryptofix 221 (4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazabicyclo(8,8,5)tricosan) (Merck) als PTK^[16] findet in Frigen-113 als Lösungsmittel keine Reaktion zwischen F_3CSOCl und NaN_3 statt.

Ziel dieses Versuches war durch Verwendung des im Vergleich zum Kronenether 18-C-6 stärkeren Komplexbildners Kryptofix 221, bereits bei -35°C eine PTK-Reaktion zwischen NaN_3 und F_3CSOCl zu erreichen. Das gebildete F_3CSON_3 sollte dann unter grosser Verdünnung im F-113 langsam zersetzt werden. Eine Abfangreaktion durch F_3CSOCl nach Glg. (10) wäre dann durch die vorhergehende vollständige Umsetzung des F_3CSOCl nicht möglich. Tatsächlich fand jedoch auch bei Raumtemperatur keine Reaktion statt. Auch der Zusatz des Kronenethers 15-C-5 erbrachte keine Umsetzung.

g) Umsatzversuch in fl. SO₂ als Lösungsmittel

SHOZDA stellte Carbonsäure- und Sulfonsäure-Azide aus den entsprechenden Säurechloriden und NaN₃ in fl. SO₂ als Lösungsmittel in guter Ausbeute (80 %) dar.^[17] Die Umsetzungen erfolgten bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden. Die Verwendbarkeit von fl. SO₂ als Lösungsmittel für die Herstellung von F₃CSO₂N₃ wurde deshalb untersucht, weil fl. SO₂ auch unter Bedingungen unter denen das F₃CSO₂N₃ noch stabil ist, bereits leicht entfernbar gewesen wäre.

Trotz längerer Reaktionszeit bei -30°C konnte aber im ¹⁹F-NMR-Spektrum der SO₂-Lösung keine Umsetzung des F₃CSOCl zu F₃CSO₂N₃ festgestellt werden.

Eine Erklärung für das Ausbleiben der Reaktion ist aufgrund der Untersuchungen von SEEL und NOGRADI möglich, welche fanden, dass eine Umsetzung zwischen NOCl und NaN₃ in fl. SO₂ nur unter Zusatz von SbCl₅ erfolgt.^[18] Als Erklärung hierfür wurde angenommen, dass nicht die geringe Löslichkeit des NaN₃ in fl. SO₂ für die Hemmung der Reaktion verantwortlich ist, sondern die Endprodukte der Reaktion in fl. SO₂ löslich sein müssen. NaCl ist in fl. SO₂ jedoch praktisch unlöslich; durch Zusatz von SbCl₅ hingegen entsteht das lösliche Na(SbCl₆). Für die Hemmung der Reaktion zwischen F₃CSOCl und NaN₃ dürften dieselben Effekten verantwortlich sein.

EXPERIMENTELLES

1) F₃CSO₂Cl

F₃CSO₂Cl wurde nach einer bekannten Vorschrift aus F₃CSO₃H durch Umsetzung mit PCl₅ dargestellt und F₃CSO₂Cl von dem als Nebenprodukt gebildeten Säureanhydrid durch fraktionierte Destillation getrennt.^[19]

2) F₃CSOCl

Die Darstellung des Trifluormethan-Sulfinsäurechlorides erfolgte über die Zwischenstufen des Na-Salzes der Säure und der freien Sulfinsäure. Dazu wurde F₃CSO₂Cl mit N₂H₄·H₂O in Methanol als Lösungsmittel reduziert^[20] und die dabei entstehende Sulfinsäure mit alkoholischer NaOH neutralisiert. Aus dem anfallenden Gemisch aus F₃CSO₂Na^[21] und NaCl im Verhältnis 1:1 konnte die Sulfinsäure nach Ansäuern mit konz. H₂SO₄ abdestilliert werden.^[20] Die Umwandlung der Säure in das Säurechlorid gelang mit überschüssigem Thionylchlorid^[22]. Wegen der nur begrenzten Stabilität der Verbindung wurde Sulfinsäurechlorid vor der Verwendung immer frisch aus dem Na-Salz der Sulfinsäure dargestellt.

3) Darstellung und thermische Zersetzung des F₃CSON₃ (I)

Zu 3,4 g (0,0525 Mol) NaN₃ und 50 ml absolutem CH₃CN wurden an der Vakuumapparatur 9,2 g (0,060 Mol) F₃CSOCl aufkondensiert und der Ansatz 12^h bei -35^o bis -30^oC gerührt. Anschliessend erfolgte die Filtration vom gebildeten NaCl bei -35^oC. Das F₃CSON₃-hältige Filtrat wurde zur thermischen N₂-Abspaltung innerhalb von 45 Min. auf Raumtemperatur gebracht und weitere 8,5^h bei Raumtemperatur gerührt. Die gesamte Gasentwicklung betrug 1300 ml (0,058 Mol) N₂ entsprechend 110 % des theoretischen Wertes.

4) ¹⁹F-NMR spektroskopischer Nachweis des F₃CSON₃

Zu 0,4 g (0,0062 Mol) NaN₃ in 4 ml CH₃CN in einem Schlenkrohr wurden 1,1 g (0,0072 Mol) F₃CSOCl kondensiert. Der Ansatz wurde 9^h bei -30^o bis -25^oC gerührt, anschliessend 14^h bei -30^o bis -25^oC stehen gelassen damit sich das feinverteilte NaCl absetzen kann.

Die Lösung zeigte bei -35° ein starkes Signal bei $-78,75$ ppm bezüglich CFCl_3 (interner Standard) im ^{19}F -NMR-Spektrum (F_3CSOCl in CH_3CN : $-77,6$ ppm). Beim Erwärmen der F_3CSO_3 Lösung auf Raumtemperatur fand heftige exotherme Gasentwicklung statt und das Signal bei $-78,75$ ppm verschwand, während zahlreiche neue Signale zwischen -76 und -83 ppm auftraten.

5) Hydrolyse des F_3CSO_3

Zu einer Lösung von $0,078$ g ($0,00196$ Mol) NaOH in 2 ml H_2O wurden unter Rühren $0,47$ g gekühlte F_3CSO_3 -Lösung zugetropft (entsprechend $6,9 \cdot 10^{-4}$ Mol F_3CSO_3). Der nach exothermer Reaktion und nach der Entfernung der flüchtigen Anteile verbleibende kristalline Festkörper erwies sich IR-spektroskopisch als Gemisch von $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{Na}$ und NaN_3 .

6) Synthese von $(\text{F}_3\text{CSO})_n$ (III)

Zu $5,8$ g ($0,089$ Mol) NaN_3 in 100 ml Acetonitril wurden $16,1$ g ($0,0106$ Mol) F_3CSOCl kondensiert und der Ansatz unter Rühren innerhalb von 40 Min. von -45°C auf -10°C gebracht. Bei -10°C begann langsame Gasentwicklung. Innerhalb von 4^{h} wurde von -10°C auf Raumtemperatur erwärmt und anschliessend noch 19^{h} bei Raumtemperatur gerührt. Die entwickelte Stickstoffmenge entsprach dem theoretischen Wert für einen vollständigen Umsatz. Nach dem Abfiltrieren des NaCl wurden die flüchtigen Anteile abgezogen. Mit zunehmender Verflüchtigung von Acetonitril wurde der Rückstand immer zähflüssiger und begann stark zu schäumen. Der in der Kälte glasartige Rückstand hatte die Zusammensetzung $(\text{F}_3\text{CSO})_n$ ($8,55$ g; $73,3$ % der Theorie bezüglich NaN_3).

7) Eigenschaften des $(F_3CSO)_n$ (III)

Das jeweils erhaltene $(F_3CSO)_n$ ist ein bei Raumtemperatur glasartig erstarrender, hellbraun bis rötlich gefärbter, hygroskopischer Festkörper. Er ist gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, DMF; löslich in 1,4 Dioxan, Ether; unlöslich in Benzol, Petrolether, Chloroform und Frigen 113.

^{19}F -NMR: Zahlreiche Signale bei -51,5 ppm (F_3CS -Gruppe) relativ geringer Intensität; bei -73,5 bis -83,0 ppm zahlreiche starke Signale. ($CFCl_3$, externer Standard, in Acetonitril, Konzentration der Probe 33 % Gewicht.)

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

3600-3000 s, br; 1630 s,br; (vermutlich Feuchtigkeit);
 1290sch; 1215-1200 sst, nicht aufgelöst; 1155 m; 1070 st,
 br; 1020sch; 975sch; 800 s; 770 s; 750 s; 720s; 600 m;
 590sch; 555 s; 480 s; 455 s;
 sst: sehr stark, st: stark, sch: Schulter, m: mittel,
 s: schwach, br: breit.

8) Synthese der Dithiatriazinverbindung (IV)

Zu 3,4 g (0,525 Mol) NaN_3 in 50 ml Acetonitril wurden 9,2 g (0,060 Mol) F_3CSOCl kondensiert und 12 Stunden bei -35° bis $-30^\circ C$ gerührt. Anschliessend wurde bei $-35^\circ C$ vom $NaCl$ abfiltriert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb von 30 bis 40 Min. erfolgte vollständige Zersetzung des F_3CSO_3 . Das Lösungsmittel sowie überschüssiges F_3CSOCl wurden abgezogen und das Dithiatriazin sowie geringe Mengen F_3CSO_2Cl _{Cl}

im Vakuum abdestilliert. Fraktionierte Destillation des Rohprodukts ergab 1,05 g (0,0035 Mol) $(F_3CSO)_2(H_3CCN)_1$. Ausbeute: 13,2 % bezüglich NaN_3 .

Kochpunkt: $44^\circ C/0,2$ Torr, $180^\circ C/720$ Torr.

^{19}F -NMR und 1H -NMR sowie ^{13}C -NMR Spektren siehe Tabelle (I)

Infrarot-Spektrum (fl. Film):

3400 s,br, 3300 - 3000 s, 2920 s, 1880 s, 1670 s, 1460 st,
1395 sst, 1355 - 1300 st mit max. bei 1355, 1330, 1310;
1210 sst, 1170 sst, 1115 st, 1070 st, 1030 st, 1010 sch,
860 st, 830 m, 780 s, 660 sch, 665 st, 620 m, 570 s.

Gaschromatographische Trennung der Isomeren:

Trägermaterial: 15 % Diethylenglykolsuccinat (DEGS) an
80/100 Chromosorb W. (Supelco 1-1904)

Trägergas: Stickstoff, $v = 17,4$ ml/Min., Säulenlänge: 1 m, $\phi = 4$ mm

Temperatur: 180° , eingespritzte Substanzmenge: 7 μ l,

Gesamtretentionszeiten: 63 sec./78 sec., Mengen (HWB.Höhe): 10:8

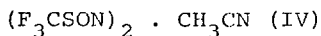
9) N-Trifluormethylsulfinyl-trifluormethylsulfonimidoyl-Azid (V)


Wegen der Explosivität des Produktes ist bei der Synthese mit grösster Vorsicht vorzugehen.

Zu 2 g (0,0308 Mol) NaN_3 in 7 ml Aceton wurden 5,8 g (0,0380 Mol) F_3CSOCl kondensiert, der Ansatz 6 Stunden bei $-30^\circ C$ gerührt, dann 12 Stunden bei $-35^\circ C$ stehen gelassen. Ein ^{19}F -NMR Spektrum bei $-35^\circ C$ zeigte ein Signal bei $-78,2$ ppm (bezüglich $CFCl_3$, int.), welches nach Erwärmen innerhalb von 30 Minuten auf Raumtemperatur (exotherme Reaktion mit heftiger Stickstoffentwicklung) verschwunden war. Nach dem Abfiltrieren des $NaCl$ und Abziehen der flüchtigsten Anteile im Vakuum wurde der Rückstand im Vakuum

Tabelle (I)

NMR-Spektren der cis- und trans-Dithiatriazinverbindungen



Kern:	Isomere.		Lösungsm./Standard	
	cis	trans		
$^1\text{H-NMR}$	3,13 ppm (sing.)	3,2 ppm (sing.)	-	TMS ext.
$^{19}\text{F-NMR}$	- 80,55 ppm (sing.)	-80,5 ppm (sing.)	-	CFCl_3 ext.
$^{13}\text{C-NMR}$	CF_3 :	119,4 ppm (quart.) J=322 Hz	119,95 ppm (quart.) J=322 Hz	30% CCl_4 int.Stand. (geg.TMS)
	CH_3 :	29,2 ppm (sing.)	29,2 ppm (sing.)	
		184,3 ppm (quart.) J dem Spektrum nicht mehr entnehmbar	183,3 ppm (quart.)	

destilliert (Explosionsgefahr). Es wurden 0,95 g (0,0032 Mol)

$\text{F}_3\text{CSO}(\text{N}_3)\text{SOCF}_3$ erhalten.

Kp: $39^\circ - 40^\circ\text{C}/0,5$ Torr. Ausbeute: 21,3 % bezüglich NaN_3 .

$^{19}\text{F-NMR}$ Spektrum siehe Tabelle (II)

IR-Spektrum (fl. Film):

3200 m, br; 2200 s, br; 2150 m, 1395 m, 1325 st, 1230 sch,

1200 sst, 1150 m, 1115 sst, 1060 sst, 775 m, 745 m 690 s, br;

Weitere Untersuchungen wurden wegen der Explosivität der

Verbindung nicht durchgeführt.

Tabelle (II)

^{19}F - und ^1H -NMR Daten der Verbindungen (V), (VI), (VII) und (IX)

Verbindung:	^{19}F -NMR	^1H -NMR	Standard
$\text{F}_3\text{CSNSi}(\text{CH}_3)_3$ (VI)	-78,7 (s)	+0,89 (s)	CFCl_3 ext. Benzol ext.
$\text{F}_3\text{CSNSi}(\text{CH}_3)_3$ (VII)	-78,2 (s)	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: +0,86 (s) - CH_2 -: +4,98 (q) J=7Hz - CH_3 -: +2,0 (tr) J=7Hz	CFCl_3 ext. Benzol ext.
$\text{F}_3\text{CSNSi}(\text{CH}_3)_3$ (IX)	-76,33 (q) J=1Hz		CFCl_3 ext.
$\text{F}_3\text{CSNSCF}_3$ (V)	-80,16 (q) J=1Hz -76,48 (s) -79,98 (s)		
$\text{F}_3\text{CSNSCF}_3$ (V)	-75,7 (q) J=1Hz -80,0 (q) J=1Hz -75,76 (q) = 0,66Hz -79,7 (q) J=0,66Hz		CFCl_3 int.

s = Singulett, tr = Triplet, q = Quartett

Chemische Verschiebung bezüglich CFCl_3 bzw. TMS. Alle Spektren wurden von Reinsubstanzen, d.h. ohne Lösungsmittel aufgenommen.

1o) N-Trimethylsilyl-trifluormethylsulfonimidoyl-Chlorid (VI)

Zu einer Lösung von 6,04 g (0,052 Mol) $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiN}_3$ in 25 ml absolutem Chloroform wurden 8,5 g (0,056 Mol) F_3CSOCl kondensiert, der Ansatz innerhalb von vier Stunden von -20°C auf Raumtemperatur gebracht (Start der Stickstoffentwicklung bei ca. -5°C) und weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Gasentwicklung: 1200 ml N_2 (104 %).

Das Lösungsmittel sowie überschüssiges F_3CSOCl und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCl}$ wurden bei 50 Torr und Raumtemperatur abgezogen. Das Rohprodukt bei 20 Torr in eine eisgekühlte Vorlage destilliert und anschliessend bei 450 Torr fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 5,25 g (0,022 Mol) $\text{F}_3\text{CSONSi}(\text{CH}_3)_3$, entsprechend 42 % bezgl. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiN}_3$

Kp.: $44-46^\circ\text{C}/20$ Torr, $115^\circ\text{C}/450$ Torr, $121^\circ\text{C}/720$ Torr

Fp: -77° bis -74°C

^{19}F -NMR und ^1H -NMR Spektrum siehe Tabelle (II)

^{13}C -NMR Spektrum: CF_3 : 118,4 ppm, Quartett, $J_{\text{CF}}=325$ Hz

CH_3 : 0,06 ppm, Singulett (^1H -entkoppelt)

Standard: CCl_4 ext., chemische Verschiebung bezüglich TMS.

^{29}Si -NMR Spektrum: =10 ppm, Standard Hexamethyldisiloxan ext. Singulett (^1H -entkoppelt), chemische Verschiebung bezüglich TMS.

^{17}O -NMR Spektrum: =225 ppm bei 10,844 MHz, chemische Verschiebung bezüglich Wasser.

IR-Spektrum (fl. Film):

2960 st, 2900 s, 1450 sst, br; 1405 st, 1340 s, 1295s, 1250 m, 1230 st, 1200 st, 1110 st, 1055 m, 845 st, 760 m, 655 m, 600 m, 570 m;

11) Synthese von N-Trifluormethylsulfinyl-trifluormethyl-
sulfonimidoyl-Chlorid (IX)

Zu 6,5 g (0,1 Mol) NaN_3 in 320 ml absolutem F 113 und 0,15 g ($5,7 \cdot 10^{-4}$ Mol) 18-C-6 Kronenether wurden 16,5 g (0,108 Mol) F_3CSOCl kondensiert. Bei Raumtemperatur entwickelte sich innerhalb von 14 Stunden 500 ml Gas (22 %) und die Reaktion kam zum Stillstand. Weitere schrittweise Zugaben von 18-C-6 bei $+35^\circ$ bis 40°C innerhalb von 4 Tagen führten zu einer gesamten Gasentwicklung von 1250 ml (53,6 % bezüglich Natriumazid). Die unlöslichen Salze (NaCl und NaN_3) wurden abfiltriert, die Hauptmenge F113 bei Normaldruck abdestilliert ($K_p: 47^\circ\text{C}$), der Rest anschliessend im Vakuum abgezogen und das $\text{F}_3\text{CSONSOCl}$ im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 6,48 g (0,023 Mol), 23 % bezüglich NaN_3
42 % bezüglich CF_3SOCl

$K_p: 33^\circ\text{C}/1$ Torr

^{19}F -NMR Spektrum: siehe Tabelle II

^{13}C -NMR Spektrum: $\text{F}_3\text{CSONSOCl}$ =118,9 ppm, Quartett, $J_{\text{CF}}=327$ Hz

$\text{F}_3\text{CSO-}$ =123,45 ppm, Quartett, $J_{\text{CF}}=325$ Hz

Standard: CCl_4 ext., chem. Verschiebung bezüglich TMS.

^{17}O -NMR Spektrum: Signale bei: 205,3 ppm und bei: 108,9 ppm, chem. Verschiebung bezüglich H_2O .

IR-Spektrum (fl. Film):

3400-3100 s,br; 2500-2200 ss, br; 2120 ss (Verunreinigung);

1400 m, 1300 st, 1240 sch, 1200 sst, 1165 sch, 1115 sst,

1050 sst, 1020 sch, 750 s, 700 m, br; 580 s.

12) Darstellung des N-Trimethylsilyl-trifluormethansulfonimidoyl-Ethylesters (VII)

4,32 g (0,018 Mol) der Verbindung (VI) wurden in 10 ml absolutem Ether gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. 0,830 g (0,018 Mol, 1,05 ml) Ethanol auf 1,823 g (0,018 Mol, 2,50 ml) Et₃N wurden in 10 ml Ether gemischt und das Gemisch langsam (1,25 Stunden) und unter Rühren zur gekühlten etherischen Lösung von (VI) getropft. Nach Ende der Zugabe wurde weitere 10 Min. bei 0°C gerührt und anschliessend vom ausgefallenen Et₃N·HCl abfiltriert. (2,32 g, 0,017 Mol, 94 %). Der Ether wurde im Vakuum bei Raumtemperatur abgezogen und das Produkt (VII) im Vakuum destilliert.

Kp: 31°C/2 Torr, Ausbeute: 2,27 g (9,1·10⁻³ Mol), 51 % bezgl. (VI)

¹H-NMR Spektrum und ¹⁹F-NMR Spektrum siehe Tabelle (II)

¹³C-NMR Spektrum:

CF ₃	=	119,6 ppm, Quartett, J _{CF} =322 Hz.
CH ₃	=	14,6 ppm, Quartett, J _{CF} =128 Hz.
CH ₂	=	70,0 ppm, Triplet, J _{CF} =151,5 Hz.
SiCH ₃	=	0,70 ppm, Quartett, J _{CH} =120 Hz.

Standard: CCl₄ ext., chem. Verschiebung bezüglich TMS.

IR-Spektrum (fl.Film):

2980 sch, 2955 st, 2895 m, 1460-1380 br,m mit max. bei 1300,
1360 sch, 1250 st, 1180 st, 1140 sst, 1100 sch, 990 st, 840 st,
760 m, 590 m.

13) Methanolyse von (VII)

In einem NMR-Röhrchen wurden 0,4 g (1,6·10⁻³ Mol) (VII) mit dem Fön angewärmt. Die Bildung von H₃COEt, H₃COSi(CH₃)₃

sowie $F_3CSO_2NH_2$ konnte dabei 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die bei Raumtemperatur flüchtigen Fraktionen wurden abgezogen und massenspektrometrisch untersucht: $H_3CO-CH_2CH_3$, $H_3COSi(CH_3)_3$.

Der weisse kristalline Rückstand war dem IR-Spektrum nach reines $F_3CSO_2NH_2$, 0,22 g ($1.5 \cdot 10^{-3}$ Mol), 92 % der Theorie.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 A.V. Kirsanov, C.A. 45, 1503 g (1951)
- 2 F. Seel, G. Simon, Z. Naturforsch. 19b, 354 (1964)
- 3 F. Seel, G. Simon, Angew. Chem. 72, 709 (1960)
- 4 G.W. Parschall, R. Cramer, R.E. Foster, Inorg. Chem., 1, 677 (1962)
- 5 O. Glemser, H. Saran, R. Mews, Chem.Ber., 104, 696 (1971)
- 6 H. Klüver, O. Glemser, Z. Naturforsch., 32b, 1209 (1977)
- 7 T.J. Maricich, J.Am.Chem.Soc., 90, 7179 (1968)
- 8 H.C. Buchholt, A. Senning, Acta Chem. Scand., 24, 2255 (1970)
- 9 H.W. Roesky, G. Holtschneider, H.H. Giere, Z. Naturforsch., 25b, 252 (1970)
- 10 O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, Chem.Ber., 97, 1704 (1964)
- 11 O. Glemser, H. Perl, Naturwiss. 48, 620 (1961)
- 12 J. Liebig, Justus Liebigs Ann. Chem., 11, 139 (1834)
- 13 R. Schenk, G. Römer, Ber., 57 B, 1343 (1924)
- 14 H.R. Allcock, Chem. Rev., 72, 315 (1972)
- 15 W.P. Weber, G.W. Gokel, Phase-Transfer Catalysis in Org. Synthesis, 9-11, Springer Verlag 1975
E.V. Dehmlow, Angew. Chem., 89, 521 (1977)
- 16 D. Bernabei, Kontakte (Merck), 1973 (2), 27
- 17 R.J. Shozda, Inorg. Chem. 6, 1919 (1967)
- 18 F. Seel, J. Nogradi, Z. Anorg. Allg. Chem. 264, 311 (1951)

- 19 T.J. Brice, P.W. Trott, C.A. 50, 13982h (1956)
- 20 H.W. Roesky, Angew. Chem. 83, 890 (1971)
C. Harzdorf, J.N. Meussdörfer, H. Niederprüm, M. Wechs
Liebigs Ann. Chem. (1973), 33
- 21 R.N. Hazeldine, J.M. Kidd, J. Chem. Soc., (1955) 2901
- 22 H.W. Roesky, S. Tutkunkardes, Chem.Ber. 107, 508 (1974)