

Received: October 20, 1987; accepted: January 29, 1988

THE STRUCTURE OF DIMETHYLAMINO-SULFURTRIFLUORIDE AND SOME ASPECTS OF AMINO-SULFUR (IV)-FLUORINE CHEMISTRY

W. HEILEMANN und R. MEWS

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
der Universität Bremen - Fachbereich 2 -  
Leobener Straße - D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

H. OBERHAMMER

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität,  
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen (B.R.D.)

## SUMMARY

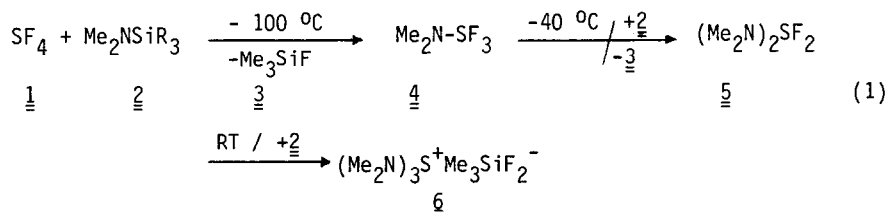
The structure of  $\text{Me}_2\text{NSF}_3$  - determined by electron diffraction - is reported and the mechanism of its reaction with  $\text{SO}_2$  is discussed.

## ZUSAMMENFASSUNG

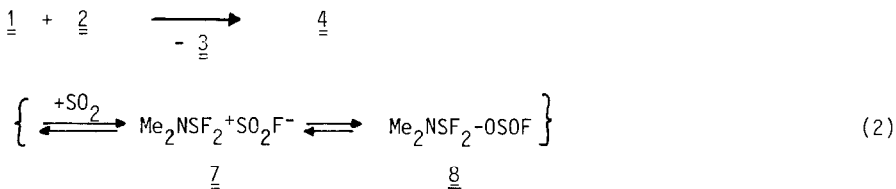
Die Struktur von  $\text{Me}_2\text{NSF}_3$  - bestimmt durch Elektronenbeugung - wird berichtet und der Mechanismus der Reaktion mit  $\text{SO}_2$  wird diskutiert.

## EINLEITUNG

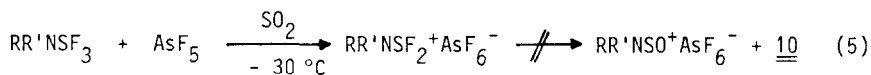
Es ist seit längerem bekannt, daß die Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit N,N-Dialkylsilylaminen Aminoschwefelfluoride liefert [1-5], je nach Stöchiometrie und Reaktionstemperatur wird ein unterschiedlicher Substitutionsgrad erreicht:



Unsere Beobachtungen in bezug auf die Reaktionstemperatur decken sich mit den Angaben aus der Patentliteratur [6]. Es ist leicht einsichtig, daß mit steigendem Aminosubstitutionsgrad ein nucleophiler Angriff des Silylamins auf den zentralen Schwefel erschwert wird. In Lösungsmitteln wie Ether [6, 7],  $\text{CFCl}_3$  oder Pentan [8] bildet sich bei Raumtemp. in nahezu quant. Ausbeute Tris(dimethylamino)sulfonium Trimethyldifluorosiliconat ("TAS-fluorid" [9]) 6. Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Umsetzung von 1 mit 2 in flüss.  $\text{SO}_2$ . Nicht das erwartete TAS-fluorosulfinat  $\text{TAS}^+\text{SO}_2\text{F}^-$  [8], das in  $\text{SO}_2$  stabil ist, wird isoliert, sondern Thionylderivate werden gebildet:



Während 1 und  $\text{SO}_2$  auch nach längerer Zeit bei Raumtemp. nicht miteinander reagieren, setzt sich 4 rasch zu 9 und 10 um. Wir interpretieren den Reaktionsablauf wie in Gl. (2) angegeben: Durch Einführung der Dimethylamino-gruppe wird die Fluoridionen-Donorfähigkeit des Sulfurans 4 stark erhöht, in  $\text{SO}_2$  erfolgt Dissoziation und Bildung von 7 (bzw.  $\text{SO}_2$  ist ein besserer  $\text{F}^-$ -akzeptor als das verbleibende  $\text{Me}_2\text{NSF}_2^+$ -Kation). Die Produkte 9 und 10 entstehen über die nicht isolierbare kovalente Zwischenstufe 8. Dieser Ablauf entspricht der Bildung von  $\text{R}_f\text{RNSOF}$  aus den entsprechenden Aminoschwefel-difluorid-Salzen  $\text{R}_f\text{RNSF}_2^+\text{AsF}_6^-$  und  $\text{F}^-$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  [10]. Sind in (2) keine Fluoridionen vorhanden, werden diese durch starke  $\text{F}^-$ -akzeptoren gebunden und somit die Bildung von  $\text{FSO}_2^-$  vermieden, so sind Aminoschwefel-difluoridsalze in  $\text{SO}_2$  stabil [11,12]:



Eine andere Sichtweise des Reaktionsablaufs (2) ist, daß 4 als Fluorierungsmittel gegenüber  $\text{SO}_2$  auftritt, ein doppelt gebundener Sauerstoff wird durch die beiden Fluorsubstituenten ersetzt. Nach dem gleichen Mechanismus wird in der Kohlenstoffchemie die Umwandlung von Carbonylfunktionen in  $>\text{CF}_2$ -Gruppen mit Hilfe von DAST oder ähnlichen Aminoschwefeltrifluoriden erfolgen [13]. Steigende Aminosubstitution sollte zu einer Schwächung der SF-Bindung und damit zu einer Erhöhung der Fluoridionendonorfähigkeit bzw. Reaktivität führen. Diese Interpretation wird durch Strukturuntersuchungen an  $\text{Me}_2\text{NSF}_3$  (s. u.) gestützt.

Chen und Hoffmann wiesen in ihrer theoretischen Betrachtung für die Modellverbindung  $\text{H}_2\text{N-SH}_3$  [14] darauf hin, daß die Struktur von  $\text{R}_2\text{N}$ -substituierten Sulfuranen in erster Linie durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und Schwefel bestimmt wird. Entsprechend der Polaritätsregel [15] ist in 4 eine äquatoriale Position der Aminogruppe anzunehmen. Bei abstoßender Wechselwirkung zwischen den Elektronenpaaren müßten diese senkrecht zueinander stehen (d. h. äquatoriale Orientierung der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe), während bei bindender Wechselwirkung (dative  $p_\pi - p_\pi$ - bzw.  $p_\pi - d_\pi$ -Bindung in der äquatorialen Ebene) eine parallele Stellung der freien Elektronenpaare (d. h. axiale Orientierung der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe) zu erwarten ist. Auch um eine Aussage über diese Wechselwirkung der freien Elektronenpaare in der Verbindung 4 treffen zu können, wurde eine Strukturuntersuchung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen durchgeführt.

## ERGEBNISSE

Die Analyse der Radialverteilungsfunktion (Abbildung 1) ergab ein vorläufiges Molekülmodell mit äquatorialer Position der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe, annähernd planarer Konfiguration am Stickstoff und nahezu axialer Orientierung der  $\text{C}_1\text{NC}_2$ -Ebene (siehe Abbildung 2). In der anschließenden least squares Analyse der Streuintensitäten wurde  $\text{C}_{3v}$  Symmetrie für die Methylgruppen und  $\text{C}_s$  Symmetrie für die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe mit gestaffelter Stellung der Methylgruppen bezüglich der gegenüberliegenden N-C-Bindungen angenommen. Annahmen für die Schwingungsamplituden sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Im least squares Verfahren treten erhebliche Korrelationen zwischen einigen geometrischen Parametern auf (drei Werte größer als  $|0.7|$  :  $\text{SN}/\text{SF}_a = -0.90$ ,  $\text{SN}/\text{F}_a\text{SN} = -0.72$ ,  $\text{SN}/\text{SNC} = -0.75$ ), die zu teilweise sehr großen Fehlergrenzen führen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Das interessanteste Ergebnis dieser Untersuchung ist die Struktur der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe und ihre Stellung relativ zur  $\text{SF}_3$ -Gruppe. Die Konfiguration am Stickstoff ist annähernd planar ( $\text{sp}^2$  hybridisierter Stickstoff), und die geringe Abweichung der Winkelsumme ( $356.7 (27)^\circ$ ) von  $360^\circ$  ist auf Schwingungseffekte zurückzuführen. Die nahezu axiale Orientierung der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe, d. h. parallele Stellung der freien Elektronenpaare am Stickstoff und Schwefel, wird

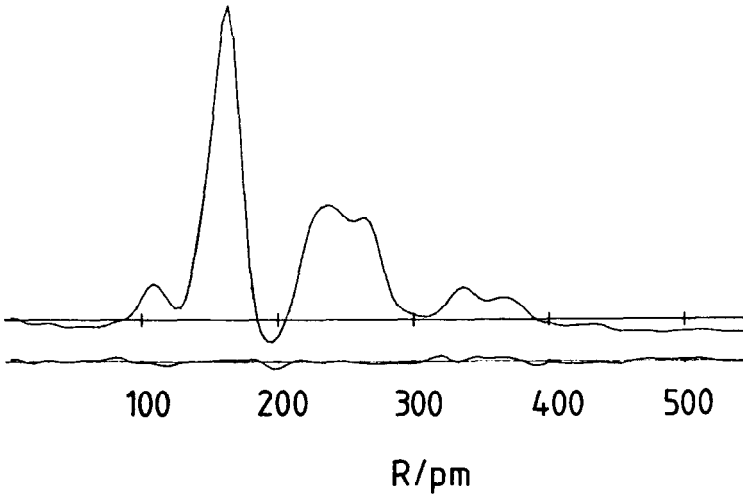


Abb. 1. Experimentelle Radialverteilungsfunktion für 4 und Differenzkurve.

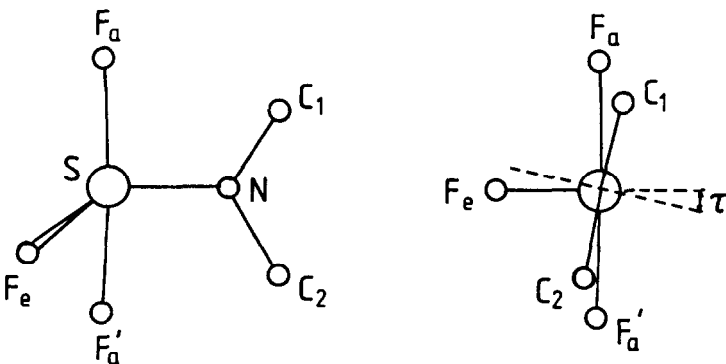


Abb. 2. Molekülmodell von 4 (links) und Newman Projektion entlang der N-S-Bindung.

TABELLE 1

Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchung  
an 4.<sup>a</sup>

## a) Geometrische Parameter

S - N	163.9 (13)	N-S-F <sub>a</sub>	92.9 (6)
S - F <sub>e</sub>	156.3 (9)	F <sub>a</sub> -S-F <sub>a</sub>	174.0 (12) <sup>b</sup>
S - F <sub>a</sub>	167.0 (7)	S-N-C	120.9 (10)
N - C	144.4 (5)	C <sub>1</sub> -N-C <sub>2</sub>	114.9 (23)
C - H	109.5 (11)	H-C-H	108.0 <sup>c</sup>
F <sub>e</sub> -S-N	104.6 (10)	τ <sup>d</sup>	12 (5)
F <sub>e</sub> -S-F <sub>a</sub>	88.5 (11)		

b) Interatomare Abstände und Schwingungsamplituden.<sup>e</sup>

C-H	110	7.7 (9)	F <sub>a</sub> '..C <sub>2</sub>	250	} 15.0 <sup>c</sup>
N-C	144	5.0 <sup>c</sup>	F <sub>a</sub> ..C <sub>1</sub>	257	
S-F <sub>e</sub>	156	} 5.5 (8)	F <sub>e</sub> ..N	253	} 6.3 (8)
S-N	164				
S-F <sub>a</sub>	167				
F <sub>e</sub> ..F <sub>a</sub>	226	} 7.0 (10)	F <sub>e</sub> ..C <sub>2</sub>	338	} 14 (3)
N..F <sub>a</sub>	240				
C <sub>1</sub> ..C <sub>2</sub>	243		10.0 <sup>c</sup>	F <sub>e</sub> ..C <sub>1</sub>	
			F <sub>a</sub> '..C <sub>1</sub>	377	
			F <sub>a</sub> ..C <sub>2</sub>	381	

<sup>a</sup> r<sub>a</sub> Werte in pm und Grad, Fehlergrenzen sind 3σ Werte.

<sup>b</sup> abhängiger Parameter, <sup>c</sup> angenommener Wert, <sup>d</sup> Torsionswinkel der Me<sub>2</sub>N-Gruppe um die S-N Bindung; bei τ = 0 steht das freie Elektronenpaar am N in der äquatorialen Ebene (siehe Abbildung 2). <sup>e</sup> Ohne ungebundene Abstände zu den Wasserstoffatomen. Für Atombezeichnungen siehe Abbildung 2.

durch einen starken  $\pi$ -Bindungsanteil zwischen der  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe und dem  $\text{SF}_3$ -Gerüst stabilisiert. Der S-N-Abstand in 4 (163.9 (13) pm) ist deutlich kürzer als für eine Einfachbindung erwartet wird. Ebenfalls planare  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen mit nahezu axialer Orientierung wurden für die Phosphorane  $(\text{Me}_2\text{N})\text{PF}_4$  [16] und  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PF}_2$  [17] beobachtet. Im Gegensatz dazu besitzen die  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen in Bis(dimethylamino)Difluorsulfuran (5) im Festkörper eine pyramidale Struktur (Winkelsumme  $341.8 (4)^\circ$ ) und die freien Elektronenpaare am Stickstoff stehen zwischen axialer und äquatorialer Richtung [18].

Die Zunahme der Fluoridionen-Donorfähigkeit mit zunehmender Zahl von Aminogruppen läßt sich aus den Strukturdaten der Verbindungen 1 [19], 4 und 5 [18] interpretieren. Die Einführung einer  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppe (1  $\rightarrow$  4) führt zu einer mäßigen Verlängerung aller S-F-Bindungen (von 154.2 (5) auf 156.3 (9) pm für  $\text{S-F}_e$  und von 164.3 (5) auf 167.0 (7) pm für  $\text{S-F}_a$ ). Mit der Zweitsubstitution (4  $\rightarrow$  5) tritt eine dramatische Verlängerung der axialen S-F-Bindung (von 167.0 (7) auf 177.0 (2) pm) auf, und es ist verständlich, daß bei Einführung einer dritten Dialkylaminogruppe die Sulfuranstruktur nicht erhalten bleibt. Der letzte axiale Fluorsubstituent wird durch die trans-ständige Aminogruppe unter Bildung des Sulfoniumkations verdrängt.

## EXPERIMENTELLES

Die Ausgangsverbindungen  $\text{SF}_4$  [20],  $\text{Me}_2\text{NSiR}_3$  [21],  $\text{Me}_2\text{NSF}_3$  [1] wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Die Durchführung der Versuche erfolgte in druckfesten Schlenckapparaturen [22] unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit.

SF<sub>4</sub> (1) und SO<sub>2</sub>: In einer Glasbombe mit Teflonventil werden 1 und mehr als die doppelt stöchiometrische Menge  $\text{SO}_2$  2 h bei  $-40^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend 3 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Dem IR-Spektrum nach lagen die Ausgangsverbindungen unverändert vor,  $\text{OSF}_2$  wurde nicht beobachtet.

Me<sub>2</sub>NSF<sub>3</sub> (4) und SO<sub>2</sub>: 2 reagiert mit überschüssigem  $\text{SO}_2$  bereits innerhalb 1 h quantitativ zu  $\text{OSF}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NSOF}$ , im NMR-Spektrum läßt sich kein 4 nachweisen. Die Umsetzung wurde auch im NMR-Rohr durchgeführt, Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.

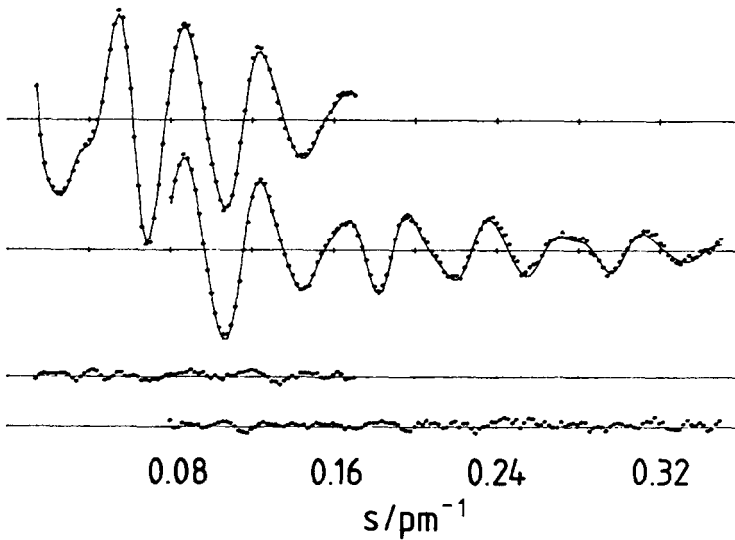


Abb. 3. Experimentelle (...) und theoretische (—) molekulare Streuintensitäten und Differenzen.

Elektronenbeugung: Die Streuintensitäten wurden mit dem Balzers Gasdiffraktograph [23] bei zwei Kameraabständen (25 und 50 cm) und bei einer Beschleunigungsspannung von ca. 60 kV aufgenommen. Die Eichung der Wellenlänge erfolgte durch ZnO Pulveraufnahmen. Die Probestemperatur betrug 20 °C und der Kameradruck ca.  $10^{-5}$  Torr. Für jeden Kameraabstand wurden zwei Photoplatten mit den üblichen Verfahren [24] ausgewertet, und die gemittelten Streuintensitäten sind in Abbildung 3 gezeigt.

#### LITERATUR

- 1 G. C. Demitras and A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 6 (1967) 1903.
- 2 S. P. v. Halasz and O. Glemser, Chem. Ber. 103 (1970) 594.
- 3 R. D. Peacock and J. N. Rozhkov, J. Chem. Soc. A (1968) 107.

- 4 L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik and N. A. Kirsanova, Zh. Org. Khim. 12 (1976) 965.
- 5 W. J. Middleton, J. Org. Chem. 40 (1974) 574.
- 6 W. J. Middleton, U.S.Pat. 3 940 402 (1976).
- 7 W. J. Middleton, Org. Synth. 64 (1985) 221.
- 8 W. Heilemann and R. Mews, Chem. Ber., zur Veröffentlichung abgeschickt.
- 9 Überblick über TAS-Salze: W. B. Farnham, D. A. Dixon, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, F. J. Whitney, G. A. Jones and L. J. Guggenberger, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 476.
- 10 H. Henle and R. Mews, Chem. Ber. 115 (1982) 3547.
- 11 A. H. Cowley, D. J. Pagel and L. M. Walker, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 7065.
- 12 R. Mews and H. Henle, J. Fluorine Chem. 14 (1979) 495.
- 13 L. N. Markovskii, V. E. Pashinnik and A. V. Kirsanov, Synthesis (1973) 787.
- 14 M. L. Chen and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 1647.
- 15 E. L. Muettterties, W. Mahler and R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2 (1963) 613.
- 16 L. V. Vil'kov, V. S. Mastryukov and N. I. Sadova, Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules, Mir Publishers, Moscow 1983, p. 216.
- 17 H. Oberhammer and R. Schmutzler, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1976) 1454.
- 18 A. H. Cowley, R. E. Riley, J. S. Szobota and M. L. Walker, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 5620.
- 19 K. Kimura and S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3172.



- 20 C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith and D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 539.
- 21 O. Mjörne, Svensk. Kem. Tidskr. 62 (1950) 120.
- 22 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews and G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch. B37 (1982) 1234.
- 23 H. Oberhammer in 'Molecular Structures by Diffraction Methods', The Chemical Society, London, Vol 4 (1976), P. 24.
- 24 H. Oberhammer, H. Willner and W. Gombler, J. Mol. Struct. 70 (1981) 273.