

Received March 24, 1988, accepted June 27, 1988

N-FLUOROSULFONYL-SULFURTETRAFLUORIDEIMIDE, FSO₂-N=SF₄

Thomas MEIER und Rudiger MEWS

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Universität Bremen, NW2
Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

Dedicated to Professor Harry J. Emeléus, F.R.S., Ph.D., D.Sc., Dr. h.c. mult.
on his 85th birthday

SUMMARY

FSO₂N=SF₄ (3) is prepared in 60 % yield by fluoride-ion abstraction from F₅S-NSO₂F⁻ by AsF₅. Some spectroscopic and chemical properties of 3 are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

FSO₂N=SF₄ (3) wird in 60proz. Ausbeute aus F₅S-NSO₂F⁻ durch Fluoridionenabstraktion mit AsF₅ dargestellt. Einige spektroskopische und chemische Eigenschaften von 3 werden mitgeteilt.

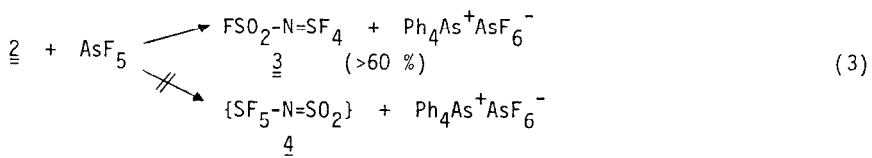
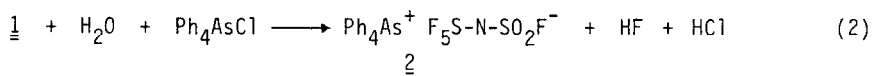
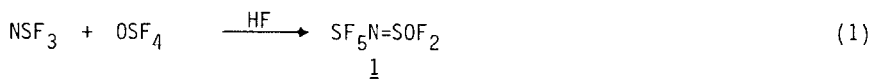
EINLEITUNG

Die Zahl der bisher beschriebenen Schwefeltetrafluorimidide RNSF₄ ist klein. Neben Perfluoralkyl- (R = CF₃[1,2], C₂F₅[3]) und Alkylderivaten (R = CH₃[4,5], C₂H₅[5]) sind als rein anorganische Vertreter SF₅NSF₄[6] und FNSF₄[7,8] bekannt, {C1NSF₄} liegt als cyclisches Dimeres vor[9,10]. Die Pentakoordination am zentralen Schwefel, die mögliche Inversion am Stickstoff bzw. die Rotation um die S=N-Bindung verleihen dieser Ver-

bindungsklasse eine außerordentlich interessante Stereochemie. Die Reaktivität der $-N=SF_4$ -Gruppe läßt eine umfangreiche Derivatchemie erwarten, die Reaktivität wird stark von den N-gebundenen Substituenten beeinflusst [11], nucleophile Angriffe auf den pentakoordinierten Schwefel sollten bei stark elektronenziehenden Resten besonders leicht möglich sein.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Mit dem FSO_2-NSF_4 (3) erhielten wir ein weiteres, rein anorganisches Schwefeltetrafluorimid. Ausgangspunkt ist auch hier NSF_3 [12], das sich über die in der Literatur beschriebene Reaktionssequenz (1), (2) zu dem Salz 2 mit dem FSO_2-N-SF_5 -Anion umsetzen läßt [13]:

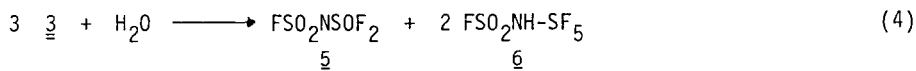


Dieses Anion reagiert gegenüber AsF_5 als Fluoridionen-Donor. Sowohl die SF_5 - als auch die FSO_2 -Gruppen sind als kinetisch außerordentlich stabil bekannt. Das Experiment zeigt, daß die F^- -Eliminierung aus der SF_5 -Gruppe (Bildung von 3 mit pentakoordiniertem Schwefel) bevorzugt ist, 4 bzw. Folgeprodukte wurden nicht beobachtet.

3 ist eine farblose Flüssigkeit, Smp. $-62^\circ C$, Sdp. $78.4^\circ C$ (extrapol.). Eindeutig charakterisiert wurde die Verbindung durch Massen-, IR- und ^{19}F -NMR-Spektren. Letzteres zeigt bei Raumtemperatur lediglich ein Quintett für die FSO_2 - ($\delta = +56.8$ ppm, $^4J = 7.9$ Hz) und ein Dublett für die NSF_4 -Gruppe ($\delta = 77.7$ ppm). Bei $-100^\circ C$ führt die Verlangsamung der Austauschvorgänge (Pseudorotation am pentakoordinierten Schwefel, Inversion am Stickstoff) zu einem Spektrum des Typs ABC_2 für die SF_4 -Gruppe. Sowohl die Signale für die beiden axialen Fluoratome (δ_A 101.6 ppm, $^2J_{AC_2}$ 206 Hz; δ_B 74.1, $^2J_{BC_2}$ 211 Hz) als auch für die beiden äquivalenten

aquatorialen Fluoratome (δ_{C_2} 66.8 ppm) zeigen breite Triplets ohne Feinaufspaltung, das Signal für die FSO_2 -Gruppe (56.64 ppm, $^4J_{F-F}$ 7.7 Hz) ist zu einem Quintett aufgespalten.*

3 hydrolysiert außerordentlich leicht gemäß (4) zu dem bekannten N-Fluorsulfonylschwefeloxiddifluorimid 5 und dem bisher nicht bekannten fehlenden Zwischenglied der Reihe $(FSO_2)_2NH$ [14] und $[SF_5]_2NH$ [15], zu N-Pentafluorsulfanyl-N-fluorsulfonylamin 6[16]



Aus 3 und AsF_5 bildet sich ein weißer Festkörper, der vermutlich als Salz 7 vorliegt. Bei Raumtemperatur besitzt 7 einen hohen Dissoziationsdruck, in Lösung trat Zersetzung ein, z. T. unter Rückbildung von 3.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zu 7.11 g (11.7 mmol) 2 werden in eine Glasbombe 30 ml SO_2 und 2.01 g (11.8 mmol) AsF_5 bei $-196^\circ C$ kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb einer Std. auf Raumtemp. erwärmt, danach die flüchtigen Produkte im Drehschieberpumpenvakuum abgezogen und durch mehrmalige fraktionierende Kondensation (-60 , -90 , $-196^\circ C$) gereinigt. 1.55 g 3 (66.3 %) werden als Inhalt der $-90^\circ C$ -Falle erhalten.

IR (Gas): 1979 (vw), 1946 (vw), 1464 s ($\nu_{as}(SO_2)$), 1267 (vs), 1238 vs ($\nu_{sym}(SO_2, NS)$), 910 (s), 855 (vs), 831 (vs) (ν_{SF}), 806 w, 712 (m), 669 (w), 646 (vw), 613 (m), 592 (m), 571 (s), 550 (w), 507 (vw) 478 cm^{-1} (vw).

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Wir danken Herrn W. Zolke, Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, für die Aufnahme der Spektren mit einem Bruker AM 250 Gerät.

LITERATUR

- 1 C. W. Tullock, D. D. Coffman, E. L. Muettterties, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 357.
- 2 E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3 (1964) 1298.
- 3 I. Stahl, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 92 (1980) 393, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 408.
- 4 R. Mews, Angew. Chem. 90 (1978) 561, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 630.
- 5 R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, Chem. Ber., 121 (1988) 451.
- 6 A. Waterfeld, R. Mews, Angew. Chem. 94 (1982) 389, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 354.
- 7 D. D. DesMarteau, K. Seppelt, Angew. Chem. 92 (1980) 659, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 643.
- 8 D. D. DesMarteau, H. H. Eysel, H. Oberhammer, H. Gunther, Inorg. Chem. 21 (1982) 1607.
- 9 A. Waterfeld, R. Mews, Angew. Chem. 93 (1981) 1075, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20 (1981) 1017.
- 10 H. Oberhammer, A. Waterfeld. R. Mews, Inorg. Chem. 23 (1984) 415.
- 11 T. Meier, Diplomarbeit, Göttingen 1984.
- 12 Übersicht über die Chemie des NSF_3 : O. Glemser, R. Mews, Angew. Chem. 92 (1980) 904, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 883.
- 13 R. Hofer, O. Glemser, Z. Naturforsch. B 30 (1975) 458.

- 14 R. Appel, G. Eisenhauer, Chem. Ber. 95 (1962) 246;
J. K. Ruff, M. Lustig, Inorg. Synth. 11 (1968) 138.
- 15 A. Waterfeld, H. Oberhammer, R. Mews, Angew. Chem. 94 (1982) 390,
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 (1982) 355.
- 16 ^{19}F -NMR: $\delta(\text{SF}_4)$ 73.92 $\delta(\text{SF})$ 68.19 $\delta(\text{FSO}_2)$ 54.64 ppm;
 $^2\text{J}(\text{SF}_4\text{-F})$ 157.5, $^4\text{J}(\text{SF}_4\text{-FSO}_2)$ 8.2, $^4\text{J}(\text{SF-FSO}_2)$ 1.0 Hz).