

Received: November 29, 1990; accepted: March 21, 1991

IMINO- UND BIS(IMINO)FLUORSULFINATE

WERNER HEILEMANN UND RUDIGER MEWS

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

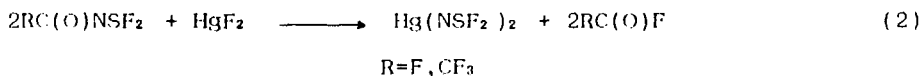
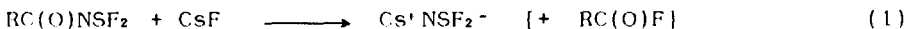
SUMMARY

By F⁻-addition via 'TAS-fluoride' (Me₂N)₃S⁺Me₃SiF₂⁻ to the corresponding thionylimides and sulfurdiimides the salts RNS(O)F⁻ (Me₂N)₃S⁺ (R=CF₃, (CF₃)₂CF, SF₃, FSO₂) and (RN)₂SF⁻ (Me₂N)₃S⁺ (R=FSO₂, (CF₃)₂CF) are prepared. The new anions were unequivocally identified by their characteristic ¹⁹F-NMR-spectra.

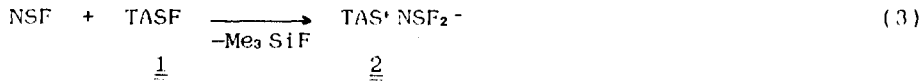
ZUSAMMENFASSUNG

Durch F⁻-Addition mittels 'TAS-Fluorid' (Me₂N)₃S⁺Me₃SiF₂⁻ an die entsprechenden Thionylimide und Schwefeldiimide wurden die Salze RNSOF⁻ (Me₂N)₃S⁺ (R=CF₃, (CF₃)₂CF, SF₃, FSO₂) und (RN)₂SF⁻ (Me₂N)₃S⁺ (R=FSO₂, (CF₃)₂CF) hergestellt. Die neuen Anionen wurden eindeutig durch ihre charakteristischen ¹⁹F-NMR-Spektren charakterisiert.

Während es eine große Anzahl tetrakordinierter Schwefel(VI)-Stickstoff-Fluor-Anionen gibt, sind derartige Derivate des Schwefels in der Oxidationsstufe (IV) kaum bekannt. Die erste dargestellte Verbindung dieses Typs ist das Schwefeldifluorimidion. Es entsteht durch C-N-Bindungsspaltung in Acylschwefeldifluorimididen mit CsF oder HgF₂ [1-3]:



Die direkte Umsetzung von NSF mit CsF führt nicht zu sauberen Produkten [1,4]. Durch Einsatz von (Me₂N)₃S⁺Me₃SiF₂⁻ (TAS-Fluorid) [5] erhält man das analysenreine TAS-Salz, das auch für spektroskopische Untersuchungen ausreichend stabil ist [6,7].



Im folgenden berichten wir über die Synthesen weiterer Stickstoff-Schwefel(IV)-Fluor-Anionen vom Typ RNS(O)F⁻ und (RN)₂SF⁻ durch Fluoridionenaddition mit Hilfe von TAS-fluorid an die entsprechenden Neutralverbindungen RNSO bzw. (RN)₂S.

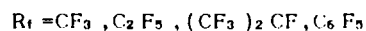
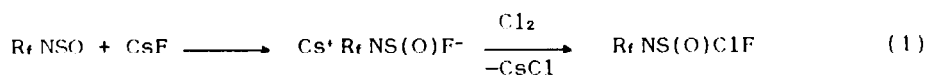
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

A. TAS-Iminofluorsulfinate (Me₂N)₃S⁺RNS(O)F⁻ [8]

Verbindungen vom Typ RNS(O)F⁻ sind, bezogen auf das Schwefelzentrum, isoelektronisch zu SO₂F⁻. Während das

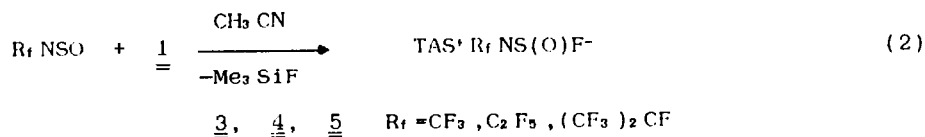
Fluorsulfination eine sehr gut untersuchte Spezies ist, konnten dessen iminosubstituierte Derivate bis zum Beginn unserer Arbeiten[7] nicht charakterisiert werden.

Der Austausch eines Sauerstoffs durch eine Iminogruppe RN setzt die F⁻-Akzeptorfähigkeit des Schwefels herab. Nur wenn R ein stark elektronenziehender Substituent, z.B. eine Perfluoralkylgruppe ist, gibt es Hinweise auf eine Wechselwirkung mit Fluoridionen-donatoren[9]:



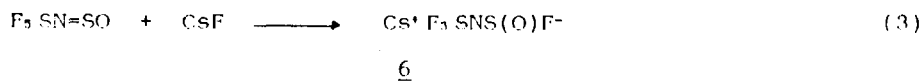
Die Cäsium-iminofluorsulfinate werden nicht quantitativ gebildet, sie stehen im Gleichgewicht mit den Edukten Rf NSO und CsF. Erwartungsgemäß nimmt die Stabilität der Iminofluorsulfinate in der Reihe R=CF₃ < C₂F₅ < (CF₃)₂CF mit abnehmender Flüchtigkeit des Thionylimids zu. Selbst von dem Perfluorisopropylderivat konnten keine spektroskopischen Daten erhalten werden, da es thermisch zu instabil ist, bzw. sich in Lösungsmitteln zersetzt.

Die Umsetzung von N-(Perfluoralkyl)sulfinylimiden mit TASF führt jedoch zu stabilen Iminofluorsulfinate unter milden Bedingungen in homogener Phase:

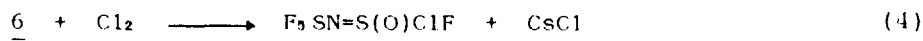


Die farblosen Salze 3 - 5 sind im isolierten Zustand über einen längeren Zeitraum stabil. Auch in MeCN-Lösung erweisen sie sich als beständig, sie können einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung zugänglich gemacht werden. Trotz TASF-Zusatz, der einen schnellen intermolekularen F⁻-Austausch unterdrücken soll, werden für die Anionen in 3 und 4 nur breite SF-Signale beobachtet. 5 hingegen zeigt ein gut aufgelöstes NMR-Spektrum. Das SF-Signal ist zu einem Dublett aufgespalten (⁴J(CF-SF)=21.6 Hz). Das Schwefelzentrum in den Anionen 3 - 5 ist chiral, daher sind die beiden Trifluormethylgruppen in 5 nicht äquivalent. Sie ergeben im NMR ein Multiplett.

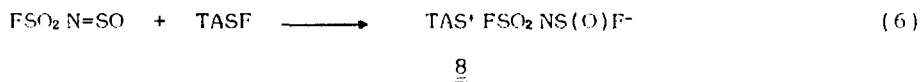
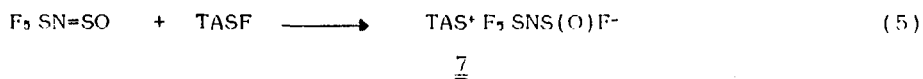
Hinweise auf die Existenz von Iminofluorsulfinate RNS(O)F⁻ mit anorganischen Substituenten R wurden bisher nur bei der Umsetzung von Pentafluorsulfanyl-sulfinylimid mit CsF gefunden. Man beobachtete eine deutliche Volumenzunahme des eingesetzten Alkali-fluorids[9]:



Auch 6 konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Es zersetzt sich rasch in Lösung, so daß keine spektroskopischen Daten vorliegen. Als Beweis für die Existenz von 6 wurde die analog (1) ablaufende Folgereaktion mit Cl₂ angesehen[9]:



Mit TASF dagegen gelangt man in guten Ausbeuten zu den Salzen 7 und 8.



Im Gegensatz zu 6 sind 7 und 8 auch in Acetonitrillösung beständig, NMR-Untersuchungen können durchgeführt werden. Für 8 werden zwei Dubletts im Verhältnis 1:1 gefunden. Das Signal mit der charakteristisch größeren Halbwertsbreite bei 65.5 ppm kann der S(O)F-Gruppe zugeordnet werden, ($\delta(\text{FSO}_2)=59.5$ ppm, $^4J(\text{F}-\text{F})=10.2$ Hz).

Das NMR-Spektrum von 7 zeigt ein AB_4X -Spinsystem. Für die S(O)F-Gruppe ist bei Gegenwart von TASF eine Kopplung nur mit den B_4 -Kernen zu beobachten [$\delta(\text{SOF})=75.8$ ppm, $^4J(\text{B}_4-\text{SOF})=10.6$ Hz]. Wie für die N-(Perfluoralkyl)imino-fluorsulfinate ergeben sich auch bei 7 und 8 aus den NMR-Spektren Hinweise auf jeweils nur ein Isomeres. Schwefeldifluoridimide RNSF_2 liegen Strukturuntersuchungen zufolge in cis-Konfiguration vor[10,11]. Den hierzu isoelektronischen Anionen 3, 4, 5, 7 und 8 wird aufgrund ähnlicher Kopplungskonstanten ebenfalls cis-Konfiguration zugeordnet.

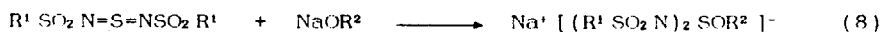
B. TAS-Bis(imino)fluorsulfinate, (Me₂N)₂S⁺(RN)₂SF⁻ [8]

Wird in den Sulfinylimiden der verbleibende Sauerstoff durch eine weitere Iminogruppe ersetzt, so gelangt man zu den Schwefeldiimiden RN=S=NR. Der zentrale Schwefel wird auch hier nur ein dem SO₂ analoges Acceptorverhalten zeigen, wenn R eine stark elektronenziehende Gruppe ist.

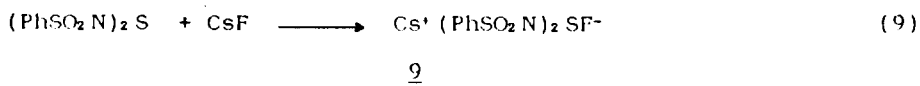
Das t-Bu-Derivat z.B. zeigt aufgrund des +I-Effektes der Alkylgruppen keinerlei lewissaure Eigenschaften. Mit TASF wird keine Reaktion beobachtet:



Sulfonylverbindungen (RSO₂N)₂S hingegen lassen sich nach Literaturangaben schon mit Alkoholaten zu den entsprechenden ψ -tetrakoordinierten Anionen umsetzen[12]:

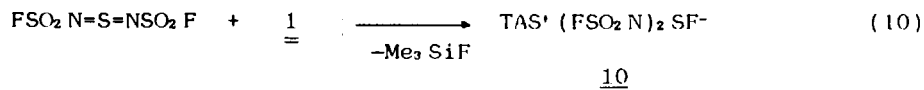


In dieser Arbeit wurde auch über die Darstellung eines Bis(imino)-fluorsulfinat-ions berichtet[12]:

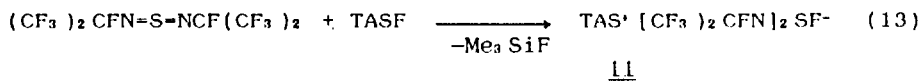


Verantwortlich für die Stabilität von 9 sind die stickstoffgebundenen Sulfonylgruppen, da Umsetzungen von CsF mit N-Alkyl- bzw. N-Perfluorphenyl-schwefeldiimiden nicht zu beständigen Anionen führten[12].

N,N-Bis(fluorsulfonylimino)fluorsulfinat erhält man durch Reaktion des entsprechenden Schwefeldiimids mit TASF:



Mit 1 gelingt die Fluoridionenaddition auch an Perfluoralkylderivate:



Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum von 11 geht hervor, daß im Gegensatz zu 10 drei Isomere vorliegen, denen wir die Konfiguration Z/E - Z/Z - E/E bezogen auf die stickstoffgebundenen Substituenten zuordnen. Sie liegen im Verhältnis 1 : 1 : 2 vor.

Die chemischen Verschiebungen der SF-Signale von 10 und 11 ordnen sich gut in die Reihe: Fluorsulfinat - Iminofluorsulfinat - Bis(imino)fluorsulfinat ein. Für das Fluorsulfinat findet man einen Verschiebungswert von 103 ppm, bei RNS(O)F-Derivaten beobachtet man um 10 - 35 ppm hochfeldverschobene Signale ($\delta=90.2$ ppm für $i\text{-C}_3\text{F}_7\text{NS(O)F}$ und 65.5 ppm für $\text{FSO}_2\text{NS(O)F}$). Die zweite Iminosubstitution führt zu einer noch stärkeren Hochfeldverschiebung der Signale, $\delta(\text{SF})=37.6$ ppm 9 bzw. 39.0 ppm 10. Die in Lit[12] angegebene SF-Verschiebung für $(\text{PhSO}_2\text{N})_2\text{SF}^-$ von -136.7 ppm fällt stark aus dem Rahmen. Die Vermessung dieser Probe erfolgte in methanolischer Lösung. Möglicherweise tritt dabei Reaktion des Anions mit dem aciden Alkohol unter Bildung von HF ein. HF wiederum würde unter F^- -Anlagerung zum HF_2^- -Ion weiterreagieren. Die chemische Verschiebung von HF_2^- liegt, je nach Lösungsmittel, ungefähr in dem Hochfeldbereich, der für die SF-Verschiebung des Anions $(\text{PhSO}_2\text{N})_2\text{SF}^-$ angegeben wird [13,14].

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Das Umfüllen von Feststoffen und Herstellen von IR-Verreibungen erfolgte in einer Trockenbox mit Stickstoffatmosphäre. Für die Umsetzungen bzw. Umkristallisationen/Reinigungen wurden druckfeste Schlenk-Apparaturen benutzt. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen TAS-Fluorid[5], CF_3NSO [15], $(\text{CF}_3)_2\text{CFNSO}$ [16], SF_5NSO [17], FSO_2NSO [18], $[(\text{CF}_3)_2\text{CFN}]_2\text{S}$ [16] und $(\text{FSO}_2\text{N})_2\text{S}$ [19] erfolgte nach Literaturvorschriften. - NMR-Spektren: ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$): Bruker WP80SY bzw. AM 250. - IR-Spektren: Nicolet-DX-5-FT-IR-Spektrometer (Nujol- bzw. Keil-F-Verreibungen zwischen KBr-Platten). - Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen mit TASF (1):

Zu einer Lösung von 1 in Acetonitril (ca. 5 ml) wird bei -196°C der entsprechende Reaktand in geringem Überschuß kondensiert und bei der angegebenen Temperatur die jeweilige Zeit gerührt. Bei -80°C wird dann Diethylether (20 - 30 ml) hinzukondensiert, von dem angefallenen Festkörper bzw. abgeschiedenen Öl dekantiert und dieser Rückstand anschließend mehrmals mit Diethylether gewaschen. Die flüchtigen Produkte werden im Vakuum abgezogen.

Tris(dimethylamino)sulfonium-[(trifluormethyl)imino]fluorsulfinat

(3): Aus 1.29 g (4.69 mmol) 1 und 0.8 g (6.1 mmol) CF_3NSO entstehen nach 10 min bei -30°C 1.33 g 3, Ausb. 90 %. IR-Spektren ließen sich von der Substanz nicht erhalten (Bildung einer gummi-artigen Masse mit Nujol). - ^{19}F -NMR (CF_3CN , -45°C), $\delta(\text{SF})$ 82.0 (s,br), $\delta(\text{CF}_3)$ - 38.3.

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{F}_4\text{N}_4\text{OS}_2$ (314.6)	Ber. C 26.7	H 5.77	F 24.2
	Gef. C 26.7	H 6.01	F 23.2

Tris(dimethylamino)sulfonium-[heptafluoropropyl]imino]fluorsul-

finat (5): Analog 3 werden aus 0.83 g (3.02 mmol) 1 und 0.90 g (3.9 mmol) $(CF_3)_2CFNSO$ 1.25 g (3.0 mmol) 5 hergestellt. (Ausb. quantitativ). - ^{19}F -nmr (CD_3CN , $-45^\circ C$, TASF Zusatz) $\delta(SF)$ 90.2 (d.v. mult.), $\delta(CF_3)$ - 78.0 (mult.), $\delta(CF)$ - 125.8 (d.v. sept.) $^4J(CF/SF)$ 21.7, $^2J(CF_3/CF)$ 7.38 Hz.

$C_9H_{18}F_8N_4OS_2$ (414.7) Ber. C 26.1 H 4.38 F 36.7

Gef. C 26.0 H 4.40 F 36.2

Tris(dimethylamino)sulfonium-[(pentafluorsulfanyl)imino]fluor-

sulfinat (7): Aus 1.48 g (5.38 mmol) 2 und 1.2 g (6.30 mmol) F_5SNSO werden 2.00 g 7 isoliert, Ausb. quant. - IR (Nujol, nur Banden des Anions): 1302 cm^{-1} (sh), 1288 m, 1176 m, 1083 m, 842 vs, 825 sh, 810 vs, 775 vs, 643 w, 590 w, 549 vw, 479 vw. - ^{19}F -NMR (CD_3CN , $-45^\circ C$, Zusatz von 2) AB_4X -Spinsystem mit $\delta(SF_A)$, 107.5 (mult.), $\delta(F_{B_4})$, 91.2 (mult.), $\delta(SF_X)$ 75.8 (quint.), $^2J(F_A F_{B_4})$ 156.8 Hz, $^4J(F_{B_4} F_X)$ 10.7 Hz. -

$C_8H_{18}F_5N_4OS_2$ (372.4) Ber. C 19.35 H 4.87 S 25.8

Gef. C 19.5 H 4.99 S 25.8

Tris(dimethylamino)sulfonium-[(fluorsulfonyl)imino]fluorsulfinat

(8): Aus 1.65 g (6.00 mmol) 2 und 1.19 g (8.2 mmol) FSO_2NSO werden 1.97 g 8 isoliert, Ausb. quant.. Smp. $86^\circ C$. IR (Nujol, Banden unterhalb 1300 cm^{-1}): 1212 cm^{-1} s, 1168 s, 819 m, 626 w, 579 s, 544 vw, 503 vw, 488 vw. - ^{19}F -NMR (CF_3CN , $-60^\circ C$) $\delta(FSO_2)$ 59.5 $\delta(SOF)$ 65.5 (d), $^4J(F,F)$ 10.2 Hz.

$C_8H_{18}F_2N_4O_3S_2$ (328.4) Ber. C 21.9 H 5.52 S 29.3

Gef. C 22.1 H 5.66 S 29.2

Tris(dimethylamino)sulfonium-bis[(fluorsulfinyl)imino]fluorsulfinat (10): Aus der Umsetzung von 0.73 g (2.65 mmol) 2 und 0.61 g (2.83 mmol) $(\text{FSO}_2\text{N})_2\text{S}$ verbleiben 1.10 g eines bräunlichen Öls (theror. Ausbeute 1.08 g). Es gelang nicht, 10 in völlig reiner Form darzustellen. - ^{19}F -NMR (CD_3CN , -55°C): $\delta(\text{FSO}_2)$ 59.8 (d), $\delta(\text{SOF})$ 37.6 (tr), $^4J(\text{F},\text{F})$ 7.7 Hz.

Tris(dimethylamino)sulfonium-bis[(heptafluoroisopropyl)imino]-fluorsulfinat (11): 0.93 (3.38 mmol) 2 werden mit 1.42g (3.57 mmol) 10 min bei -50°C in 5 ml CF_3CN gerührt. Durch Hinzukondensieren von 15 ml Ether wird 11 ausgefällt und bei -40°C über eine Glasfritte filtriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Ether werden 0.39 g 11 als farbloser Festkörper isoliert, Ausb. 20 %.

DANKSAGUNG

Dem Land Bremen (Förderung durch die FNK) und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der Hoechst AG (Frankfurt) und der Kali-Chemie (Hannover) für die kostenlose Überlassung von Fluorchemikalien bzw. elementarem F_2 .

LITERATUR

1. J.K. Ruff, Inorg. Chem., 5 (1966) 1787.
2. O. Glemser, R. Mews und H.W. Roesky, Chem. Ber., 102 (1969) 1523.
3. O. Glemser und S.P.v. Halasz, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5 (1969) 393.

- 4 S. Gruhl, Dissertation Göttingen (1966).
- 5 Synthese von TAS Fluorid[Tris(dialkylamino)sulfonium-trimethylsilyldifluorosiliconat]: W.J. Middleton, U.S. Pat. 3940402 (1976) [Chem. Abstr., 85 (1976), 6388]; Org. Synth., 61 (1985) 221.
- 6 W. Heilemann, Th. Meier und R. Mews, J. Fluorine Chem., 35 (1987) 145.
- 7 W. Heilemann und R. Mews, Chem. Ber., 121 (1988) 461.
- 8 Ober diese Ergebnisse haben wir berichtet, W. Heilemann und R. Mews, 'IX: European Symposium on Fluorine Chemistry' Leicester (GB), Sept. 1989, Abstr. I 35; vgl. auch W. Heilemann und R. Mews, J. Fluorine Chem., 45 (1989) 45.
- 9 P. Kricke, I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber., 114 (1981) 3467.
- 10 R.A. Karl jr. und S.H. Bauer, Inorg. Chem., 14 (1975) 1859.
- 11 J. Haase, H. Oberhammer, W. Zeil und O. Glemser, Z. Naturforsch., (A) 24 (1969) 1612.
- 12 H.W. Roesky, W. Schmieder, W. Isenberg, W.S. Sheldrick und G.M. Sheldrick, Chem. Ber., 115 (1982) 2714.
- 13 K.O. Christe und W.W. Wilson, J. Fluorine Chem., 46 (1990) 339.
- 14 M. Hudlicky, J. Fluorine Chem., 28 (1985) 461.

- 15 M. Lustig, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1317.
- 16 S.P.v. Halasz und O. Glemser, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 553.
- 17 P. Kricke, I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, *Chem. Ber.*, 114 (1989) 3467.
- 18 H.W. Roesky, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 724; *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)*, 6 (1967) 711.
- 19 H.W. Roesky und D.P. Babb, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 494, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)*, 8 (1969) 510.