

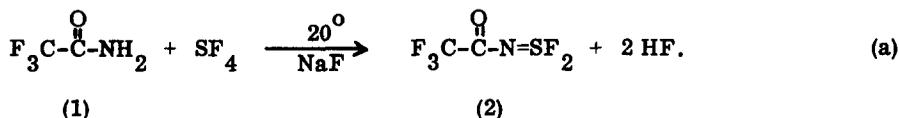
Über die Darstellung von N-Trifluoracetyl-schwefeldifluoridimid und N-Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid und N,N'-Hexafluorpropan-2-amino 2-schwefeldifluoridimid.

O. Glemser und S. P. v. Halasz

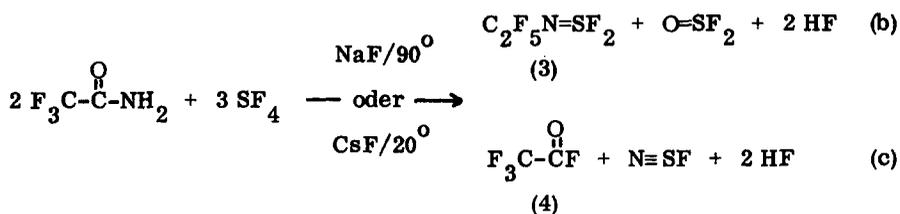
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Deutschland)

(Received 23 December 1968)

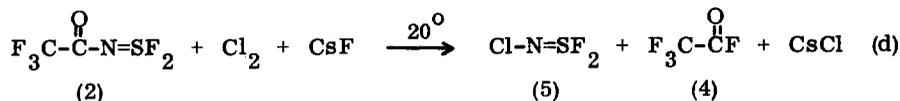
Bei unseren Untersuchungen über Schwefel(IV)-dihalogenidimide<sup>(1, 2)</sup> setzten wir Schwefeltetrafluorid mit Trifluoracetamid (1) im Autoklaven um. Wählt man NaF als HF-Fänger, erhält man bei Raumtemperatur (RT) in 95 proz. Ausbeute das neue N-Trifluoracetyl-schwefeldifluoridimid (2), gemäß:



Bei +90°C verläuft diese Reaktion mit NaF als HF-Fänger nur zu etwa 10 % nach (a), dafür zu 60 % nach (b) und zu 30 % nach (c) ab, gemäß:

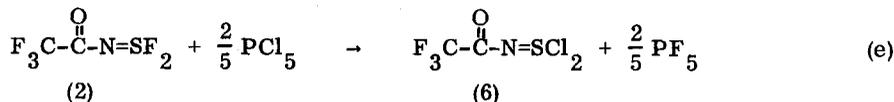


Führt man diese Reaktion mit CsF als HF-Fänger bei 20°C durch, entstehen Reaktionsprodukte zu etwa 20 % nach (b) und zu 80 % nach Weg (c). Daß sich bei der Reaktion mit CsF bei (c) ein CsNSF<sub>2</sub> bildet, konnte durch die Umsetzung von CsF, Cl<sub>2</sub> und (2) bestätigt werden:



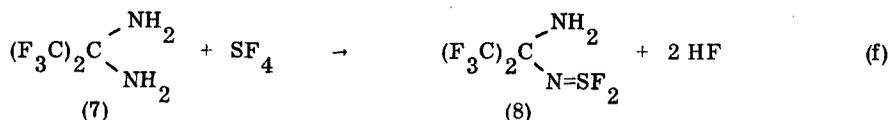
Nach (d) bildet sich in 86 proz. Ausbeute N-Chlor-schwefeldifluoridimid (5), das auf analogem Wege aus O=CF-N=SF<sub>2</sub> nach<sup>(3)</sup> hergestellt wurde.

Mit Phosphorpentachlorid, jedoch nicht mit Siliciumtetrachlorid, setzt sich (2) bei RT zum neuen N-Trifluoracetyl-schwefeldichloridimid (6) um gemäß:



Bei der Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit Di-Amino-Verbindungen, wie Harnstoff  $\text{O}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$  oder Sulfamid  $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)_2$ , bildet sich eine  $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe, - die zweite Aminogruppe wird jedoch unter Abspaltung von NSF und HF durch ein Fluoratom substituiert<sup>(4)</sup>.

Bei der Reaktion von  $\text{SF}_4$  mit 2, 2-Diamino-hexafluorpropan (7) gelang es uns die zweite  $\text{NH}_2$ -Gruppe zu erhalten. Es entsteht nach (f) mit NaF oder CsF als HF-Fänger das neue N, N'-Hexafluorpropan-2-amino-2-schwefeldifluoridimid (8):



In Verbindung (8) liegt zum ersten Mal eine  $\text{NH}_2$ - neben einer  $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe stabil vor.

#### EXPERIMENTELLES

zu (a): In einem 200 ml fassenden V-4A-Stahlautoklaven wird zu einer Mischung von 0, 15 Mol (1) und 0, 4 Mol NaF (im Hochvakuum bei  $+100^\circ\text{C}$  getrocknet) 0, 25 Mol  $\text{SF}_4$  im Vakuum einkondensiert. Nach dem Auftauen bleibt der Autoklav bei RT für 24 h stehen. Anschließend wird im Vakuum überschüssiges  $\text{SF}_4$  und (2) in einer Falle aufgefangen und fraktioniert. Man erhält 25, 3 g (2) bzw. 95 proz. Ausbeute bez. auf (1).

zu (b) und (c): 0, 1 Mol (1), 0, 25 Mol NaF und 0, 2 Mol  $\text{SF}_4$  werden wie bei (a) zur Reaktion gebracht, jedoch anschließend für 10 h auf  $+90^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei der Destillation ergaben sich 3, 5 g (4), 10 g (3) und 1, 5 g (2).

Wird die Umsetzung von 0, 1 Mol (1), 0, 25 Mol CsF und 0, 2 Mol  $\text{SF}_4$  wie bei (a) durchgeführt, kann man 9, 5 g (4) und 2, 7 g (3) isolieren. NSF bleibt zu 90 % in Form von  $\text{CsNSF}_2$  im Autoklaven zurück.

zu (d): Zu 0,08 Mol CsF werden in den mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven 0,03 Mol (2) und 0,1 Mol getrocknetes Chlor einkondensiert. Der Autoklav bleibt nach dem Auftauen 48 h bei RT stehen. Bei der anschließenden Destillation im Vakuum wurden 3,1 g (5) isoliert, entsprechend einer 86 proz. Ausbeute bez. auf (2).

zu (e): In einem Glaskolben werden unter Rühren bei RT zu 0,03 Mol  $\text{PCl}_5$  langsam 0,05 Mol (2) zutropft. Nach 5 stündigem Rühren bei RT und Abziehen aller Reaktionsprodukte im Vakuum wird (6) mit 9,1 g in 85 proz. Ausbeute bez. auf eingesetztes (2) erhalten. - (2) und  $\text{SiCl}_4$  reagieren auch unter Rückfluß ( $+58^\circ\text{C}$ ) nicht miteinander.

zu (f): Zu 0,05 Mol (7) und entweder 0,15 Mol NaF oder 0,15 Mol CsF werden 0,1 Mol  $\text{SF}_4$  einkondensiert. Nach dem Auftauen bleibt der Autoklav für 10 h bei RT. Nach der Destillation bei tiefen Temperaturen im Vakuum erhält beim Einsatz von NaF 3,5 g = 28 proz. Ausbeute, beim Einsatz von CsF 9,8 g = 78 proz. Ausbeute an (8) bezogen auf eingesetztes (7).

#### CHARAKTERISIERUNG

Die bereits bekannten Verbindungen (3), (4) und (5) wurden auf Grund ihrer Infrarotspektren und Siedepunkte charakterisiert nach<sup>(5, 6)</sup> für  $\text{C}_2\text{F}_5\text{NSF}_2$ ,<sup>(7, 8)</sup> für  $\text{F}_3\text{CC(O)F}$  und nach<sup>(3)</sup> für  $\text{CINSF}_2$ .

$\text{F}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}=\text{SF}_2$  (2) ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in reinem Zustand in Glasgefäßen bei RT ohne Zersetzung aufbewahren läßt. Der Smp. liegt bei  $-66 \pm 1^\circ\text{C}$ . Der Dampfdruck wird im Bereich von  $-33^\circ\text{C}$  bis  $+9^\circ\text{C}$  gemessen ( $-33,0^\circ\text{C}$  6 mm;  $-16,0^\circ\text{C}$  19 mm;  $-4,5^\circ\text{C}$  54 mm;  $+9,0^\circ\text{C}$  78 mm) und folgt damit der Gleichung  $\log p \text{ (mm)} = -\frac{1798}{T} + 8,265$ . Der Siedepunkt wird bei 746 mm aus der Gleichung mit  $+60,3^\circ\text{C}$  und experimentell mit  $+60^\circ\text{C}$  (ohne Zersetzung) bestimmt. Die Verdampfungswärme beträgt  $\Delta H = \sim 8,2 \text{ Kcal/Mol}$ , die Trouton'sche Konstante  $\Delta S = \sim 24,6 \text{ cal/Mol}\cdot\text{Grad}$ .

Die Elementaranalyse (2) und die Molmassebestimmung ergeben:

(2) (181, 1) Ber.: C 13, 27; F 52, 46; N 7, 74; S 17, 71;  
 Gef.: C 13, 50; F 51, 3; N 7, 66; S 18, 00;  
 nach Regnault 183 und 185.

Das Massenspektrum (2) zeigt u. a. folgende charakteristischen Bruchstücke (m/e):  
 162  $F_3C_2ONSF^+$  (2, 5 %); 143  $F_3C_2ONS^+$  (0, 3 %); 112  $CONSF_2^+$  (100 %); 96  $CNSF_2^+$   
 (8, 8 %); 77  $CNSF^+$  (20, 2 %); 70  $SF_2^+$  (41, 7 %); 69  $CF_3^+$  (88, 5 %); 65  $NSF^+$  (15, 1 %);  
 47  $FCO^+$  (21, 7 %) und 46  $NS^+$  (48, 2 %).

Das Infrarotspektrum (2) von der Gasphase (50 mm Nickelküvette mit AgCl-Fenstern) zeigt folgende Banden in  $cm^{-1}$  mit den Intensitäten (sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; sh = Schulter); die Banden werden versuchsweise zugeordnet:  
 $\nu_{C=O}$  1769 (sst);  $\nu_{S=N}$  1362 (sst) mit charakteristischer Schulter bei 1389 (sh);  
 $\nu_{CF}$  1273 (sst), 1232 (st) und 1188 (st); für  $\nu_{C-N}$  möglich 1021 (st);  $\nu_{SF}$  803 (st) und 749 (st); 727 (st); Deformationsschwingungen bei 590 (s) und 495 (m).

Das  $^{19}F$ -NMR-Spektrum (2) zeigt relativ zum externen Standard  $CCl_3F$  bei  $+30^\circ C$  von der reinen Substanz für die  $CF_3$ -Gruppe ein scharfes Triplett bei  $\delta_{CF_3} = +79, 6$  ppm und für die  $SF_2$ -Gruppe ein schlechtaufgelöstes Quadruplett bei  $\delta_{SF_2} = -41, 6$  ppm. Die Gesamtintensitäten beider Gruppen verhalten sich  $CF : SF$  wie 3:2. Die Kopplungskonstante  $|J_{FF}|$  beträgt 2, 1 Hz.

$F_3C-C(=O)-N=SCl_2$  (6) ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei RT beim Stehen allmählich zersetzt wird. Der Smp. liegt bei  $-45, 5 \pm 1^\circ C$ . Der Dampfdruck wird im Bereich von  $+33^\circ C$  bis  $+60^\circ C$  gemessen ( $+33, 4^\circ C$  10 mm;  $+43, 0^\circ C$  17 mm;  $+47, 1^\circ C$  22 mm;  $+60, 0^\circ C$  40 mm) und folgt der Gleichung  $\log p$  (mm) =  $-\frac{2309}{T} + 8, 533$ . (6) färbt sich beim Erwärmen oberhalb von  $+75^\circ C$  orange und zersetzt sich bei etwa  $+115^\circ C$  unter brauner Verfärbung völlig. Der extrapolierte Sdp. bei 760 mm liegt bei  $+135, 4^\circ C$ . Die Verdampfungswärme beträgt  $\Delta H = \sim 10, 6$  Kcal/Mol, die Trouton'sche Konstante  $\Delta S = \sim 25, 9$  cal/Mol·Grad.

Die Elementaranalyse (6) und Molmassebestimmung ergeben:

(6) (214, 0) Ber.: C 11, 23; Cl 33, 14; F 26, 63; N 6, 55;  
 Gef.: C 11, 32; Cl 33, 08; F 25, 5; N 6, 57;  
 kryoskopisch in Benzol 217 und 220.

Das Massenspektrum (6) zeigt (ohne Isotopenverhältnisse): (m/e)  $178 \text{ F}_3\text{C}_2\text{ONSCl}^+$  (29,4 %);  $144 \text{ CONSCl}_2^+$  (45,6 %);  $116 \text{ NSCl}_2^+$  (4 %);  $109 \text{ CONSCl}^+$  (11,3 %);  $102 \text{ SCl}_2^+$  (27,2 %);  $97 \text{ F}_3\text{C}_2\text{O}^+$  (13,2 %);  $81 \text{ NSCl}^+$  und  $\text{C}_2\text{F}_3$  (9 %);  $69 \text{ CF}_3^+$  und  $\text{SCl}^{37}$  (100 %);  $67 \text{ SCl}^+$  (40,5 %) und  $46 \text{ NS}^+$  (89 %).

Im Infrarotspektrum (6) vom kapillaren Film zwischen AgCl-Platten treten neben Deformationsschwingungen und SCl-Schwingungen folgende Banden im NaCl-Bereich auf:  $\nu_{\text{C=O}}$  1737 (sst);  $\nu_{\text{N=S}}$  1338 (st);  $\nu_{\text{CF}}$  1221 (st), 1166 (sst) und 1105 (sh). Für  $\nu_{\text{CN}}$  ist möglich 994 (st).

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (6) zeigt (Bedingung wie bei (2)) ein Singulett bei  $\delta_{\text{CF}_3} = +77,1$  ppm.

$(\text{F}_3\text{C})_2\text{C}(\text{NH}_2) - \text{N}=\text{SF}_2$  (8) ist eine schwach grüngefärbte Flüssigkeit, die sich beim Stehen bei RT schon nach 1 h unter gelbbrauner Verfärbung zersetzt. Der Smp. liegt bei  $-61,5 \pm 1^\circ\text{C}$ . Der Dampfdruck wird im Bereich von  $+22^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$  gemessen ( $+22,4^\circ\text{C}$  31 mm;  $+25,8^\circ\text{C}$  37 mm;  $+31,3^\circ\text{C}$  49 mm;  $+38,5^\circ\text{C}$  70 mm) und gehorcht der Gleichung  $\log p$  (mm) =  $-\frac{2023}{T} + 8,336$ . Die Verdampfungswärme beträgt  $\Delta H = \sim 9,25$  Kcal/Mol, die Trouton'sche Konstante  $\Delta S = \sim 25,0$  cal/Mol·Grad. Der Sdp. bei 750 mm wird mit  $+97,3^\circ\text{C}$  aus der Dampfdruckkurve extrapoliert.

Die Elementaranalyse (8) und Molmassebestimmung ergeben:

(8) (250,2) Ber.: F 60,74; N 11,20; S 12,81;

Gef.: F 59,0; N 11,22; S 13,14;

kryoskopisch in Benzol 251 und 251.

Im Massenspektrum (8) treten u. a. folgende Bruchstücke (m/e) auf: 250  $\text{F}_6\text{C}_3\text{NH}_2\text{NSF}_2^+$  (0,1 %);  $249 \text{ F}_6\text{C}_3\text{NHNSF}_2^+$  (1,0 %);  $234 \text{ F}_6\text{C}_3\text{NSF}_2^+$  (2,0 %);  $181 \text{ F}_3\text{C}_2\text{NH}_2\text{NSF}_2^+$  (8,5 %);  $166 \text{ F}_6\text{C}_3\text{NH}_2^+$  (13,2 %);  $146 \text{ F}_3\text{C}_2\text{NSF}_2^+$  und  $\text{F}_5\text{C}_3\text{NH}^+$  (10,2 %);  $96 \text{ CNSF}_2^+$  und  $\text{F}_3\text{C}_2\text{NH}^+$  (95,0 %);  $69 \text{ CF}_3^+$  (100 %);  $51 \text{ SF}^+$  (43,2 %) und  $46 \text{ NS}^+$  (9,6 %).

Im NaCl-Bereich des Infrarotspektrums (8) der gasförmigen Substanz treten zahlreiche Banden auf in  $\text{cm}^{-1}$ :

3464 (m), 3390 (s), 1630 (m), 1405 (st), 1372 (st), 1325 (st), 1282 (m), 1250 (sst), 1192 (st), 1160 (sst), 978 (m), 922 (m), 772 (m), 736 (st), 671 (st), 651 (m) und 585 (s). Auf Grund der Kontur und dem Vergleich mit dem Spektrum von (7) werden die Banden bei 1325 der  $\nu_{\text{S=N}}$  und bei 736 und 671  $\text{cm}^{-1}$  den  $\nu_{\text{SF}}$  versuchsweise zugeordnet.

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (8) zeigen sich (Bedingungen wie bei (2)) ein scharfes Triplet für  $\delta_{\text{CF}_3} = +81,2$  ppm und ein nur schwach aufgelöstes Septuplett für  $\delta_{\text{SF}_2} = -63,4$  ppm. Die Gesamtintensitäten verhalten sich CF:SF wie 3:1. Die Kopplungskonstante  $|J_{\text{FF}}|$  beträgt 3 Hz. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum relativ zum externen Standard  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  tritt bei  $\delta_{\text{NH}_2} = -2,7$  ppm ein Singulett auf. Eine H-F-Kopplung wird nicht beobachtet.

Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Stiftung Volkswagenwerk und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für apparative und finanzielle Hilfe.

#### LITERATUR

- (1) O. GLEMSER und S. P. v. HALASZ  
Inorg. Nuclear Chem. Letters 4, 191 (1968)
- (2) O. GLEMSER, S. P. v. HALASZ und U. BIERMANN  
Inorg. Nuclear Chem. Letters 4, 591 (1968)
- (3) J. K. RUFF  
Inorg. Chem. 5, 1787 (1966)
- (4) U. BIERMANN und O. GLEMSER  
Chem. Ber. 100, 3795 (1967)
- (5) W. C. SMITH, C. W. TULLOCK, R. D. SMITH u. V. A. ENGELHARDT  
J. Amer. chem. Soc. 82, 551 (1960)
- (6) M. LUSTIG und J. K. RUFF  
Inorg. Chem. 4, 1444 (1965)
- (7) D. G. WEIBLEN, in Fluorine Chemistry, herausg. von J. H. SIMONS, Vol. 2,  
Academic Press, New York 1954, S. 485
- (8) N. FUKUHARA und L. A. BIGELOW  
J. Amer. chem. Soc. 63, 788 (1941)