

Über die Darstellung von N-Iminoschwefeldifluorid-N'-Iminoschwefeloxidi- fluorid-Difluormethan und Pentafluorphenyliminoschwefeldifluorid

O. Glemser und S. P. v. Halasz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Deutschland)

(Received 23 December 1967)

Nachdem GLEMSER, BIERMANN und HOFF (1) die Synthese von N-Cyan-
iminoschwefeloxidi- $\text{NC-N=SF}_2=\text{O}$ (I) beschrieben hatten, berichteten
später LUSTIG und RUFF (2) über diese Verbindung und ihre Umsetzung mit
Schwefeltetrafluorid SF_4 bei 250°C im Stahlautoklaven. Bei dieser Reaktion
entstand N-Trifluormethyliminoschwefeloxidi- $\text{CF}_3\text{N=SF}_2=\text{O}$, jedoch
nicht die erwartete Verbindung (II), die eine N=SF_2 - und eine $\text{N=SF}_2=\text{O}$ -
Gruppe enthält.

Setzt man (I) mit einem Überschuß an SF_4 im Autoklaven bei 130°C um,
kann man in 65 %iger Ausbeute (bez. auf eingesetztes I) die gesuchte Ver-
bindung (II) erhalten gemäß

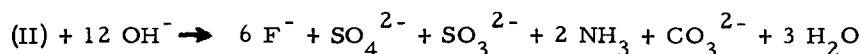


Zur Darstellung von (II) werden im 200 ml fassenden V-4A-Stahlauto-
klaven 14 mmol (I), dargestellt nach (1) aus Bis(trimethylsilyl)carbodiimid
 $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ und Thionyltetrafluorid SOF_4 , mit einem großen Überschuß
an 45 mmol SF_4 für 15 h bei 130°C erhitzt und gleichzeitig gerührt. Nach
dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unumgesetztes SF_4 bei Normal-
druck abgelassen; im Vakuum wird das Rohprodukt abgesaugt und fraktioniert
destilliert. Bei den gewählten Bedingungen wird (I) vollständig umgesetzt.
Erhitzt man bei der Darstellung nur auf 100°C und setzt einen geringeren
Überschuß an SF_4 ein, bleibt unumgesetztes (I) zurück, das destillativ von
der Verbindung (II) nicht zu trennen ist.

(II) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen oberhalb

von 50°C allmählich gelb färbt. Der Schmelzpunkt liegt bei $-96 \pm 1^\circ\text{C}$. Der Dampfdruck wird im Bereich von -10° bis $+67^\circ\text{C}$ gemessen (-10°C 9 Torr; $+15,5^\circ\text{C}$ 40 Torr; $+43,7^\circ\text{C}$ 157 Torr; $+67^\circ\text{C}$ 406 Torr) und gehorcht der Gleichung $\log p = -\frac{1925}{T} + 8,27$. Der Siedepunkt wird bei 735 Torr aus der Dampfdruckkurve mit $+83,1^\circ\text{C}$, experimentell mit $+83 \pm 1^\circ\text{C}$ bestimmt (teilweise Zersetzung). Die Verdampfungswärme beträgt 8800 cal/Mol, die Troutonsche Konstante 24,7 cal/Mol·Grad.

Hydrolytisch ist (II) empfindlich und reagiert mit verdünnter Natronlauge unter Erwärmung gemäß



Thermisch zersetzt sich (II) erst oberhalb von 300°C . Wird (II) im Nickelaufkochen für 15 h auf 320°C erhitzt, erhält man neben wenig unumgesetztem (II) als Hauptprodukte Trifluormethyliminoschwefeldifluorid $\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2$, Thionylfluorid SOF_2 und Stickstoff. Hingegen bildet sich kein Thiazylfluorid NSF und $\text{CF}_3\text{N}=\text{SF}_2=\text{O}$. Sowohl der Verlauf der thermischen Zersetzung als auch der Intensitätsvergleich der Bruchstücke im Massenspektrum zeigt, daß die $\text{N}=\text{SF}_2$ -Gruppe stabiler ist und stärker als die $\text{N}=\text{SF}_2=\text{O}$ -Gruppe an den Kohlenstoff gebunden ist.

CHARAKTERISIERUNG von (II):

Die Zusammensetzung der Substanz wird durch Elementaranalyse und Bestimmung der Molmasse ermittelt:

(II) (234) Ber. C 5,13; F 48,7; N 11,97; S 27,40
 Gef. C 5,32; F 46,2; N 12,18; S 28,03
 Molekulargewicht (nach Regnault): 231 und 233.

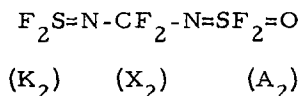
Das Massenspektrum zeigt die charakteristischen Bruchstücke (m/e):

234 Molekülion (0,3 %); $217 \text{ F}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_2-\text{N}=\text{SF}=\text{O}^+$ (5,5 %); 196 $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_2-\text{N}=\text{S}=\text{O}^+$ (0,7 %); 150 $\text{CF}_2-\text{N}=\text{SF}_2=\text{O}^+$ (10 %); 148 $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_2\text{N}^+$ (100 %); 134 $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_2^+$ (73 %); 115 $\text{FS}=\text{N}-\text{CF}_2^+$ (3 %); 86 $\text{F}_2\text{S}=\text{O}^+$ (19 %); 70 SF_2^+ (46 %); 67 $\text{FS}=\text{O}^+$ (31 %); 51 SF^+ (9 %); 50 CF_2^+ (7 %); 48 SO^+ (13,8); 46 SN^+ (34 %); 32 S^+ (10 %).

Das Infrarotspektrum zeigt folgende Absorptionen im NaCl-Bereich, die versuchsweise den charakteristischen Schwingungen zugeordnet werden sollen (in cm^{-1}):

$\nu_{\text{as}}(\text{OSN}) = 1465$ (sst); $\nu_{\text{s}}(\text{OSN}) = 1315$ (sst); $\nu_{(\text{N}=\text{S})} = 1370$ (sst) (zur N=S-Valenzschwingung Lit. (3)); $\nu_{\text{CF}} = 1145$ (sst) und 1115 (sst), 880 (sh); $(\text{OS-F}) = 843$ (sst); $\nu_{(\text{S-F})} = 760$ (st) und 702 (st). Deformationsschwingungen bei 573 (m) und 529 (m). (sst = sehr stark; st = stark; m = mäßig; sh = Schulter).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum wird bei -15°C gegen $\hat{\text{C}}\text{Cl}_3\text{F}$ als äußeren Standard vermessen. In (II) sind drei Paare von verschieden resonanzfähigen Fluorkernen vorhanden.



Die SF_2 -Gruppe zeigt ein Triplet mit breiten Linien ohne weitere Auflösung. Die CF_2 - und die $\text{SF}_2=\text{O}$ -Gruppe zeigen durch die Spin-Spin-Kopplung der Fluoratome im gesamten $\text{K}_2\text{X}_2\text{A}_2$ -System jeweils drei Triplets. Die Gesamtintensitäten der drei Gruppen verhalten sich wie 1:1:1. Es treten insgesamt 21 Linien auf.

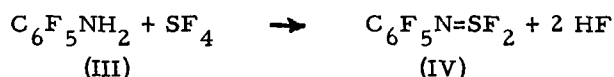
Gruppe	Chemische Versch. (ppm)	Multiplizität und Einzelintensitäten
SF_2 (K_2)	-48,8	4 : <u>8</u> : 4
CF_2 (X_2)	+40,9	1:2:2:1: <u>4</u> :1:2:2:1
SF_2O (A_2)	-46,7	1:2:1 : 2: <u>4</u> :2 : 1:2:1

Die drei Fluor-Fluor-Kopplungskonstanten betragen

$$J_{\text{KX}} = 14,7 \text{ Hz}, \quad J_{\text{XA}} = 9,3 \text{ Hz} \quad \text{und} \quad J_{\text{KA}} = 1,0 \text{ Hz}.$$

Die obigen Werte liegen in vergleichbarer Größenordnung zu den Angaben ähnlicher Verbindungen (Lit. 1, 2, 4).

Das neue Iminoschwefeldifluorid $C_6F_5-N=SF_2$ (IV) entsteht bei der Umsetzung von Pentafluoranilin $C_6F_5NH_2$ (III) mit einem Überschuß von SF_4 (Molverhältnis 1:3) bei Anwesenheit von Cäsiumfluorid CsF als HF-Fänger:



Die Reaktion wird im Quarzglasbombenrohr bei $+45^\circ C$ durchgeführt. Nach Abziehen des unumgesetzten SF_4 isoliert man durch Destillation bei $+17^\circ C$ (2 Torr) (IV) als leichtgelbe, ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von 70 % (bez. auf eingesetztes III). Der Schmelzpunkt liegt bei $-27 \pm 1^\circ C$. Der Dampfdruck ($+38,5^\circ C$ 7 Torr; $+56,5^\circ C$ 18 Torr; $+67^\circ C$ 30 Torr; $+79,8^\circ C$ 51 Torr) gehorcht der Gleichung $\log p \text{ (Torr)} = -\frac{2355}{T} + 8,40$. Bei 750 Torr wird der Siedepunkt aus der Dampfdruckkurve mit $+153,1^\circ C$ und experimentell mit $+152,5 \pm 1^\circ C$ bestimmt (unter Verfärbung zu braunrot und teilweiser Zersetzung).

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

(IV) Ber. C 28,68; F 52,99; N 5,58; S 12,75
 Gef. C 29,3 ; F 51,9 ; N 5,66; S 12,45

Das Massenspektrum zeigt neben zahlreichen C-F-Bruchstücken folgende charakteristischen Peaks (m/e):

251 Molekülion (17 %); $232 C_6F_5N=SF^+$ (9 %); $213 C_6F_5N=S^+$ (1 %);
 $181 C_6F_5N^+$ (10 %); $167 C_6F_5^+$ (100 %); $70 SF_2^+$ (13 %); $51 SF^+$ (11 %);
 $46 N=S^+$ (3,5 %).

Das Infrarotspektrum zeigt folgende Banden (sst): in cm^{-1}
 1539, 1521, 1501, 1370, 1295, 1255, 1104 (st), 1005, 918, 717, 655, 565 (m),
 520 (m). Die Banden bei 717 und $655 cm^{-1}$ sind aufgrund der Lage und Kontur den SF -Valenzschwingungen, bei $1370 cm^{-1}$ der $N=S$ -Valenzschwingung zuzuordnen (s. a. Lit. 3).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum wird bei $+30^\circ C$ gegen CCl_3F als äußeren Standard vermessen:

Gruppe	Chem. Verschiebung in ppm	Multiplizität	Gesamt-Intensität
SF ₂	- 66,3	Triplett	2
F _{2,6} (ortho)	+147,8	komplex	2
F _{3,5} (meta)	+164,5	komplex	2
F ₄ (para)	+159,5	Triplett vom Triplett	1

Wie bei der Verbindung (II) zeigt die SF₂-Gruppe bei (IV) keine weitere Aufspaltung des Triplett (breite Linien) durch Kopplung mit den F-meta-Kernen. Folgende drei Kopplungskonstanten sind direkt aus den Spektren abzulesen:

$J_{\text{SF}_2 - \text{F} - \text{ortho}} = 13 \text{ Hz}$; $J_{\text{F-para-F-meta}} = 20,5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{F-para - F-ortho}} = 2 \text{ Hz}$.

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

LITERATUR:

- (1) O. GLEMSER, U. BIERMANN und A. HOFF
Z. Naturforschg. 22b, 893 (1967)
- (2) M. LUSTIG und J. K. RUFF
Inorg. nucl. Chem. Letters Vol.3, 531 (1967)
- (3) A. MÜLLER, O. GLEMSER und B. KREBS
Z. Naturforschg. 22b, 550 (1967)
- (4) O. GLEMSER und U. BIERMANN
Inorg. nucl. Chem. Letters Vol.3, 223 (1967)