

Short Communication

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

V. Die selektive Oxidation von Pentafluorbenzolsulfenamid zu Pentafluorbenzolsulfin- und -sulfonamid

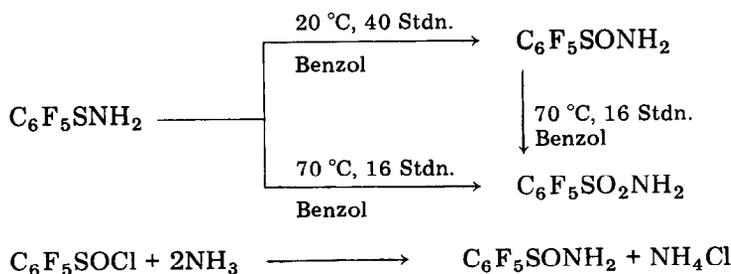
INGO GLANDER und ALFRED GOLLOCH

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Professor-Pirlet-Strasse 1 (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 11. Februar 1974)

Pentafluorbenzolsulfenamid, $C_6F_5SNH_2$ [1], und Pentafluorbenzolsulfonamid, $C_6F_5SO_2NH_2$ [2], sind seit einiger Zeit bekannt und wurden durch die Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit Ammoniak bzw. Ammoniumcarbonat erhalten. Durch die Oxidation von Pentafluorbenzolsulfenamid mit aktivem Mangandioxid bei Raumtemperatur konnte das bisher nicht bekannte Pentafluorbenzolsulfinamid, $C_6F_5SONH_2$, nun ebenfalls erhalten werden. Die Oxidation bei erhöhter Temperatur führte dagegen zum Pentafluorbenzolsulfonamid. Die Überführung des isolierten Sulfinamids in das Sulfonamid war ebenfalls möglich.

Die Umsetzung von Pentafluorbenzolsulfinylchlorid mit Ammoniak führte ebenfalls zum Pentafluorbenzolsulfinamid:



$C_6F_5SONH_2$ ist eine farblose Verbindung, die aus Wasser oder Benzol umkristallisiert werden kann. Sie schmilzt bei 116 - 117 °C unter Zersetzung.

Das IR-Spektrum enthielt die für das perfluoraromatische Ringsystem charakteristischen Banden bei 1487 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} sowie die für die C—F-Bindungen bei 1098 cm^{-1} und 975 cm^{-1} . Eine bei 1054 cm^{-1} auftretende Absorptionsbande wurde der S=O-Schwingung zugeordnet. Im Bereich der N—H-Schwingungen wies das Spektrum eine Besonderheit auf. Zu den zwei für die freie NH_2 -Gruppe zu erwartenden Banden, die bei 3320 cm^{-1} und

3233 cm^{-1} auftraten, kam eine weitere Bande bei 3120 cm^{-1} hinzu. Das Vorhandensein einer dritten Bande kann ein Hinweis darauf sein, dass ein Teil der NH_2 -Gruppen über zwischenmolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in assoziierter Form vorliegt. Die Anwesenheit einer dritten Bande im Bereich der N—H-Schwingungen aufgrund von Assoziationen wurde bereits früher bei einer Anzahl von Aminen gefunden [3].

Das ^{19}F -NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigte die zu erwartenden drei Signalgruppen für die F-Atome in *o*-, *m*- und *p*-Position.

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SONH}_2^*$

Position	Chem. Verschiebung (ppm)	Flächenverhältnis
<i>o</i>	145,0	2
<i>p</i>	153,7	1
<i>m</i>	162,9	2

*Aceton, $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_4$ als interner Standard, umgerechnet auf CCl_3F .

Das Massenspektrum stimmte in seinen Aussagen mit den übrigen spektroskopischen und analytischen Daten überein. Neben dem Molekülion wurden weitere charakteristische Fragmente gefunden.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden als KBr-Pressling mit einem Gitterspektrometer 521 der Fa. Perkin-Elmer u. Co., Überlingen aufgenommen. Das NMR-Spektrum wurde mit einem Gerät JNM-C-60 HL der Fa. Jeol vermessen und zur Aufnahme des Massenspektrums diente ein Gerät CH 5 der Fa. Varian MAT. Der Schmelzpunkt ist unkorrigiert. Das aktive MnO_2 wurde von der Fa. E. Merck, Darmstadt, bezogen.

Oxidation von Pentafluorbenzolsulfenamid zu Pentafluorbenzolsulfonamid

Pentafluorbenzolsulfenamid (21,5 g, 0,10 mol) und 130,4 g aktives Mangandioxid wurden in 750 cm^3 trockenem Benzol 40 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde abfiltriert, der Rückstand mehrfach mit Aceton gewaschen und die Filtrate vereinigt. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert. Der Rückstand (20,5 g) wurde aus Benzol umkristallisiert. Zur Entfernung geringer Mengen Pentafluorbenzolsulfonamid wurde das Reaktionsprodukt säulenchromatographisch getrennt (Säulenfüllung: Kieselgel, Elutionsmittel: Benzol/Aceton 3:1). Als zweite Fraktion wurden 16,3 g (70,5%) reines Pentafluorbenzolsulfonamid erhalten, Schmp. 116 - 117 °C. (Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_5\text{NOS}$: C, 31,18; H, 0,87; N, 6,06; S, 13,87%. Gefunden: C, 31,0; H, 0,88; N, 6,1; S, 13,6%).

IR-Spektrum: 424 (m), 450 (m), 504 (m), 570 (schw), 584 (schw), 610 (schw), 640 (schw), 725 (m), 760 (m), 828 (schw), 875 (m), 975 (sst), 1020 (m), 1054 (st), 1098 (st), 1164 (schw), 1258 (schw), 1298 (m), 1354 (schw), 1380 (m), 1390 (m), 1487 (sst), 1514 (m), 1577 (m), 1640 (m), 3120 (m), 3230 (m), 3320 (m) cm^{-1} .

Massenspektrum (rel. Intensität (%) ber. m/e 64): 232 (5), 231 (47), 216 (5), 215 (71), 199 (14), 187 (10), 185 (5), 184 (12), 183 (57), 168 (52), 167 (45), 155 (36), 149 (12), 148 (10), 143 (24), 118 (12), 117 (71), 111 (10), 105 (10), 99 (24), 98 (29), 93 (38), 87 (17), 86 (12), 80 (10), 79 (19), 75 (7), 74 (10), 69 (19), 67 (10), 66 (14), 65 (5), 64 (100), 63 (19), 49 (7), 48 (43), 47 (76), 46 (29), 31 (26).

Oxidation von Pentafluorbenzolsulfenamid zu Pentafluorbenzolsulfonamid

Pentafluorbenzolsulfenamid (6,5 g, 30 mmol) und 20 g Mangandioxid wurden in 200 cm^3 trockenem Benzol 16 Stdn. bei 70 °C gerührt. Der Rückstand wurde abfiltriert und mehrfach mit Aceton gewaschen. Die Filtrate wurden vereinigt und die Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Reaktionsprodukt wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 6,2 g (83%) Pentafluorbenzolsulfonamid, Schmp. 156 °C (Lit. [2]: 156 °C). Das IR-Spektrum war identisch mit dem einer authentischen Probe.

Oxidation von Pentafluorbenzolsulfinamid zu Pentafluorbenzolsulfonamid

Pentafluorbenzolsulfinamid (4,6 g, 20 mmol) wurden mit 20 g Mangandioxid 16 Stdn. in 200 cm^3 trockenem Benzol bei 70 °C gerührt. Aufarbeitung wie zuvor. Ausbeute 4,7 g (96%) Pentafluorbenzolsulfonamid, Schmp. 156 °C. IR-Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe.

Reaktion von Pentafluorbenzolsulfinamid mit Chlorwasserstoff

Pentafluorbenzolsulfinamid (6,9 g, 30 mmol) wurden in 100 cm^3 trockenem Äther gelöst. In die Lösung wurde trockenes HCl-Gas eingeleitet. Der ausgefallene Niederschlag (NH_4Cl) wurde unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert, der Äther des Filtrates bei Raumtemperatur abgezogen (Rückstand 6,4 g) und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es wurden 4,9 g (65,0%) Pentafluorbenzolsulfinylchlorid erhalten, Sdp. 40 - 42 °C/0,05 mmHg (Lit. [4]: Sdp. 62 °C/2,2 mmHg), n_D^{20} 1,5050 (Lit. [4]: n_D^{20} 1,5042). Das IR-Spektrum der Flüssigkeit war identisch mit dem einer Vergleichsprobe.

Umsetzung von Pentafluorbenzolsulfinylchlorid mit Ammoniak

Pentafluorbenzolsulfinylchlorid (7 g, 28 mmol) wurden in 100 cm^3 trockenem Äther gelöst. In die Lösung wurde 3 Min. trockenes Ammoniak bis zur vollständigen Umsetzung eingeleitet. Dabei fiel Ammoniumchlorid aus. Anschliessend wurde sofort der Äther bei Raumtemperatur entfernt. Der Rückstand wurde erneut mit 100 cm^3 Äther aufgenommen. Das Ammonium-

chlorid wurde abfiltriert, der Äther des Filtrates abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 5,1 g (79%) Pentafluorbenzolsulfinamid, Schmp. 116 - 117 °C.

- 1 P. Sartori und A. Golloch, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 967.
- 2 P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens und J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3692.
- 3 L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 2. Aufl., 1966, S. 196.
- 4 W. A. Sheppard und S. S. Foster, *J. Fluorine Chem.*, 2 (1972/73) 53.