

Über die Darstellung von N-Iminoschwefeldichlorid-N'-Iminoschwefeloxidi-fluorid-Difluormethan, Pentafluorphenyliminoschwefeldichlorid und Pentafluorphenyliminoschwefeloxid.

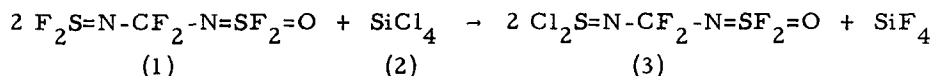
O. Glemser, S.P. v. Halasz und U. Biermann

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (Deutschland)

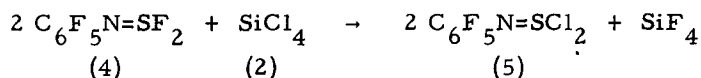
(Received 9 August 1968)

Bei unseren Untersuchungen von Iminoschwefel-Verbindungen (1.c.^{1,2}) setzten wir N-Iminoschwefeldifluorid-N'-Iminoschwefeloxdifluorid-Difluormethan (1) und Pentafluorphenyliminoschwefeldifluorid (4) jeweils mit Siliciumtetrachlorid (2) um und erhielten unter Abspaltung von Siliciumtetrafluorid die erwarteten neuen Iminoschwefeldichloride (3) und (5) in hoher Ausbeute gemäß:

(a)

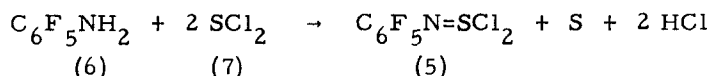


(b)



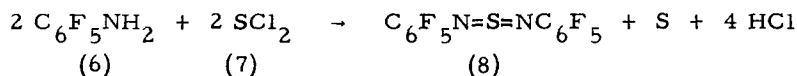
Die Verbindung (5) erhielten wir auch bei der Umsetzung von Pentafluor-anilin (6) mit Schwefeldichlorid (7) nach der Gleichung:

(c)



Allerdings ist (5) bei dieser Darstellungsart stets durch das destillativ schwer abtrennbare Bis(pentafluorphenyl)schwefeldiimid (8) verunreinigt, das auf folgendem Wege auch gezielt dargestellt werden kann:

(d)



Die Verbindung (8) wurde auch bei der Umsetzung von (6) mit Schwefeltetrafluorid SF_4 von PEACOCK und ROZHKOV (1.c.³) erhalten.

Weiterhin berichten wir über die Reaktion von (6) mit Thionylchlorid (9) zu Pentafluorphenyliminoschwefeloxid (10):

(e)



EXPERIMENTELLES

Die beschriebenen Reaktionen werden in einem Zweihalsglaskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler durchgeführt. Die bei Raumtemperatur (RT) flüchtigen Reaktionsprodukte kondensiert man in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle. Nach Beendigung der Reaktion werden die neuen Verbindungen durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt.

Zu (a): Zu 0,05 Mol (1), dargestellt aus SF_4 und $\text{NCN}=\text{SF}_2=\text{O}$ nach l.c.¹, läßt man bei RT einen Überschuß von 0,06 Mol (2) zutropfen. Unter Rühren wird für 5 h auf $+60^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach der Destillation erhält man 11,7 g (3) in einer 88 proz. Ausbeute bez. auf umgesetztes (1).

Zu (b): Zu 0,04 Mol (4), dargestellt aus SF_4 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$ nach l.c.¹, läßt man bei RT einen Überschuß von 0,06 Mol (2) zutropfen. Anschließend wird für 5 h bei $+50^\circ\text{C}$ und für 12 h bei $+70^\circ\text{C}$ erwärmt. 9,6 g (5) werden in einer 85 proz. Ausbeute bez. auf umgesetztes (4) isoliert.

Zu (c): Zu einem Überschuß von 0,24 Mol (7) läßt man bei RT langsam 0,1 Mol (6) in geschmolzenem Zustand (Schmp. $+34^\circ\text{C}$) zufließen. Unter Rühren wird anschließend für 4 h auf $+50^\circ\text{C}$ erwärmt. Auch nach mehrfacher Destillation bleibt (5) durch gleichfalls entstandenes (8) verunreinigt. Die Ausbeute an (5) beträgt etwa 55 Proz..

Zu (d): Zu 0,1 Mol (6) tropft man langsam bei 0°C 0,97 Mol (7). Anschließend wird für 10 h bei $+70^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach der Destillation bei $+100,5^\circ\text{C}/4\text{mm}$ erhält man (8) in 80 proz. Ausb..

Zu (e): Zu 0,1 Mol (6) gibt man tropfenweise unter Rühren bei RT einen Überschuß von 0,15 Mol (9) und hält anschließend 10 h unter Rückfluß. Man erhält nach der Destillation 20 g (10) in einer 87 proz. Ausbeute bez. auf (6).

CHARAKTERISIERUNG

$\text{Cl}_2\text{S}=\text{N}-\text{CF}_2-\text{N}=\text{SF}_2=\text{O}$ (3) ist eine wasserempfindliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die durch Abkühlen nicht kristallisierbar ist. Beim Erhitzen über $+150^\circ\text{C}$ färbt sich (3) orange, bleibt aber stabil. Der Dampfdruck wird im Bereich von $+32^\circ\text{C}$ bis $+69^\circ\text{C}$ gemessen ($+32^\circ\text{C}$ 5 mm; $+44,6^\circ\text{C}$ 9 mm; $+50^\circ\text{C}$ 12 mm; $+68,5^\circ\text{C}$ 30 mm) und folgt der Gleichung $\log p(\text{mm}) = -\frac{2379}{T} + 8,441$. Der Siedepunkt bei 744 mm wird aus der Dampfdruckkurve mit $+154^\circ\text{C}$, experimentell mit $+153,5 \pm 1^\circ\text{C}$ bestimmt. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 10,9 \text{ Kcal/Mol}$, die Troutonsche Konstante $\Delta S = \sim 25,4 \text{ cal/Mol.Grad}$.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

(3) (267,1) Ber. C 4,50; Cl 26,55; F 28,46; N 10,49; S 24,01

Gef. C 4,60; Cl 26,68; F 28,2; N 10,57; S 24,08

Das Mol.-Gew. wird kryoskopisch in Benzol mit 269 und 271 bestimmt.

Die Banden (cm^{-1}) im Infrarotspektrum vom kapillaren Film zwischen AgCl-Platten werden versuchsweise den charakteristischen Schwingungen zugeordnet:

$\nu_{\text{as}}(\text{OSN})$ 1456 (sst); $\nu_{\text{s}}(\text{OSN})$ 1280 (sst); $\nu_{(\text{CF})}$ 1122 (st) und 1097 (st); $\nu_{(\text{N}=\text{S})}$ 1059 (st); 880 (sh); $\nu_{(\text{OS}-\text{F})}$ 826 (sst) und 742 (st); Deformationsschwingungen und $\nu_{(\text{SCl})}$ bei 670 (s), 576 (m), 484 (s) und 437 (m). Vergl. auch l.c. ^{1, 2, 4, 5}.

(sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; sh = Schulter)

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der reinen Substanz wird bei $+30^\circ\text{C}$ gegen CCl_3F als äußeren Standard vermessen und zeigt zwei erwartete Triplets im Gesamtintensitätsverhältnis 1 : 1. Die chem. Verschiebungen liegen bei $\delta_{\text{CF}_2} = +46,5 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{SF}_2=\text{O}} = -49,6 \text{ ppm}$. Die Kopplungskonstante beträgt $J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{SCl}_2$ (5) ist eine wasserempfindliche, leicht viskose, gelbe Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen über $+120^\circ\text{C}$ allmählich braun färbt und sich bei etwa $+180^\circ\text{C}$ völlig zersetzt. Der Schmelzpunkt liegt bei $+5,5^\circ\text{C}$.

Der Dampfdruck wird im Bereich von $+85^\circ$ bis $+124^\circ\text{C}$ gemessen ($+86,5^\circ\text{C}$ 4 mm; $+100,5^\circ\text{C}$ 8 mm; $+114^\circ\text{C}$ 15 mm; $+124^\circ\text{C}$ 23 mm) und gehorcht der Gleichung $\log p(\text{mm}) = -\frac{2895}{T} + 8,653$. Der extrapolierte Siedepunkt (760 mm) beträgt $+229^\circ\text{C}$. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 13,2$ Kcal/Mol, die Troutonsche Konstante etwa 26,4 cal/Mol.Grad.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

(5) (284,0) Ber. C 25,37; Cl 24,96; F 33,44; N 4,93; S 11,29

Gef. C 25,53; Cl 24,68; F 33,2; N 5,07; S 11,38

Das Mol.-Gew. wird kryoskopisch in Benzol mit 281 bestimmt.

Das Infrarotspektrum vom kapillaren Film zeigt im NaCl-Bereich folgende Banden (sst) in cm^{-1} : 1538, 1518, 1500, 1346, 1258, 1092, 994, 904. Die Bande bei 1346 cm^{-1} kann auf Grund der Kontur und der Vergleiche (l.c. ^{1, 2}) der $\nu_{(\text{N}=\text{S})}$ zugeordnet werden. Weiterhin treten im KBr-Bereich für die Deformationsschwingungen und $\nu_{(\text{SCl})}$ bei 648 (m), 587 (m), 538 (sst), 480 (sst) und 449 (st) Banden auf.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (10) ist eine wasserempfindliche, viskose, gelbe Flüssigkeit. Der Schmelzpunkt liegt bei $+18^\circ\text{C}$. Der Dampfdruck wird im Bereich von $+40^\circ$ bis $+82^\circ\text{C}$ gemessen ($+41,8^\circ\text{C}$ 3mm; $+63^\circ\text{C}$ 9 mm; $+70,7^\circ\text{C}$ 14 mm; $+82^\circ\text{C}$ 24 mm) und folgt der Gleichung $\log p(\text{mm}) = -\frac{2510}{T} + 8,447$. Der Siedepunkt bei 744 mm wird aus der Gleichung mit $+177^\circ\text{C}$, experimentell mit $+175,5 \pm 2^\circ\text{C}$ unter Zersetzung bestimmt. Die Verdampfungswärme beträgt $\Delta H = 11,5$ Kcal/Mol, die Troutonsche Konstante $\Delta S = \sim 25,5$ cal/Mol.Grad.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

(10) (229,1) Ber. C 31,45; F 41,46; N 6,11; S 13,99

Gef. C 32,12; F 42,1; N 6,09; S 14,32

Mol.-Gew. kryoskopisch in Benzol: 228 und 229.

Das Massenspektrum zeigt u.a. folgende Bruchstücke (m/e):

229 Molekulation (100 %); 213 $C_6F_5NS^+$ (3 %); 210 $C_6F_4NSO^+$ (4 %);

198 $C_5F_4NSO^+$ (43 %); 181 $C_6F_5N^+$ (17 %); 131 $C_5F_3N^+$ (88 %); 48 SO^+ (41 %) und 46 NS^+ (40 %).

Das Infrarotspektrum vom kapillaren Film zeigt folgende Banden (cm^{-1}): 1535 (sst); 1520 (sst); 1504 (sst); 1334 (m); 1255 (sst); 1183 (st); 1070 (sst); 1001 (sst); 896 (sst); 596 (s); 573 (s) und 510 (m). Die Banden bei 1255 und 1070 werden auf Grund der Kontur versuchsweise den $\nu_{(NSO)}$ zugeordnet.

$C_6F_5N=S=NC_6F_5$ (8) wurde durch Elementaranalyse, Molmassebestimmung und durch ein mit l.c.³ übereinstimmendes Infrarotspektrum charakterisiert. Zusätzlich wird das ^{19}F -NMR-Spektrum vermessen (vgl. folgende Tab.).

Die ^{19}F -NMR-Spektren werden von den reinen Substanzen gegen CCl_3F als äußeren Standard gemessen; die chem. Verschiebungen sind in ppm und die Kopplungskonstanten - soweit direkt aus dem Spektrum ablesbar - J in Hz angegeben.

	$C_6F_5NSCl_2$	C_6F_5NSO	$C_6F_5NSNC_6F_5$
$\delta_{F_{4(para)}}$	+155,5	+156,7	+158,7
$\delta_{F_{3,5(meta)}}$	+162,1	+164,0	+164,6
$\delta_{F_{2,6(ortho)}}$	+145,7	+141,7	+145,2
$J_{F(para)-F(meta)}$	20,4	19,3	19,5
$J_{F(para)-F(ortho)}$	1,1	1,2	--
Meßtemperaturen	+30°C	+30°C	+60°C

Die Gesamtintensitäten von $F_{\text{para}} : F_{\text{meta}} : F_{\text{ortho}}$ verhalten sich wie 1:2:2. Vergl. auch in l.c.^{1, 2} Werte für $C_6F_5N=SF_2$ und $C_6F_5N=SF_2=O$. Weitere Kopplungskonstanten werden später im Zusammenhang diskutiert.

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. S.P. v. HALASZ
Inorg. Nuclear Chem. Letters 4, 191 (1968)
- (2) O. GLEMSER u. S.P. v. HALASZ
Z. Naturforschg. 23b, 743 (1968)
- (3) R.D. PEACOCK u. I.N. ROZHKOV
J. Chem. Soc. (A) 107 (1967)
- (4) H.W. ROESKY
Angew. Chem. 79, 724 (1967)
- (5) H.W. ROESKY u. R. MEWS
Angew. Chem. 80, 235 (1968)