

PSEUDOHALOGENVERBINDUNGEN.
XX*. PERFLUORIERTER ALKAN- UND PHENYLSULFONYLPSEUDO-
HALOGENIDE

EKKEHARD BEHREND UND ALOIS HAAS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum (Bundesrepublik Deutschland)
(Eingegangen am 4. Juli 1973)

ZUSAMMENFASSUNG

Das Pseudohalogenid $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ wird nach einem neuen Verfahren aus Trifluormethansulfonamid und Chlorsulfonylisocyanat hergestellt. Diese Darstellungsmethode läßt sich auch auf andere perfluorierte Alkansulfon-, Arylsulfon- und Alkanecarbonsäureamide anwenden. Umsetzungen des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ mit Alkoholen, Thiolen, Phenolen und Aminen führen zu den entsprechenden Carbamidsäureestern, -thioestern, -phenylestern und Harnstoffen. Reaktionen mit Carbonsäuren, Aldehyden und Dimethylsulfoxid ergeben jeweils unter CO_2 -Abspaltung die entsprechenden Säureamide, Azomethine und das Imino-dimethylsulfuran. Unter Druck bei 160°C reagiert das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ mit Phosphorpentasulfid zum bisher unbekanntem $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$, mit Phosphorpentachlorid unter den gleichen Bedingungen zum $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCCl}_2$.

SUMMARY

The pseudohalide $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ has been synthesized by means of a new reaction involving trifluoromethanesulphonamide and chlorosulphonylisocyanate. This method may be used for preparing other perfluorinated alkanesulphonyl-, arenesulphonyl- and alkanecarbonyl-amides. Reactions of $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ with alcohols, thiols, phenols and amines lead to the corresponding carbonic acid esters, thio-esters, phenyl esters and ureas. Reactions with carbonic acids, aldehydes and dimethylsulphoxide gave CO_2 and the corresponding acid amides, azomethines and imino-dimethylsulphurane. Under pressure at 160°C , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ reacts with phosphorus pentasulphide to give the previously unknown compound $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$; with phosphorus pentachloride under the same conditions, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCCl}_2$ is formed.

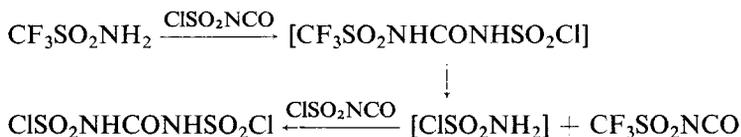
* XIX. Mitteilung: A. HAAS UND V. PLASS, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3391.

EINLEITUNG

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ konnte bislang nur in schlechten Ausbeuten durch die Umsetzung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2^1$ oder $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}^2$ mit Phosgen erhalten werden. Übliche Darstellungsmethoden, wie etwa die Umsetzung von Perfluoralkansulfonsäurechloride mit Alkali- oder Silbercyanaten oder die direkte Phosgenierung der entsprechenden Sulfonamide führten nicht zum Erfolg. Im folgenden wird eine neuartige Methode zur Synthese dieser Substanzklasse beschrieben und das chemische Verhalten des Trifluormethansulfonylisocyanates stellvertretend für seine höhermolekularen perfluorierten Alkan- und Arylhomologen untersucht.

VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

Bei der Umsetzung des Trifluormethansulfonamids mit ClSO_2NCO in ätherischer Lösung entstand nach einiger Zeit ein unlöslicher Feststoff. Die Fraktionierung des Filtrats zeigte, daß hierbei bereits das gewünschte Trifluormethansulfonylisocyanat entsteht. Allerdings verläuft die Reaktion unter diesen Bedingungen so langsam, daß auch nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß nicht umgesetztes ClSO_2NCO neben dem gewünschten Produkt vorliegt. Führt man die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei 100–120 °C durch, so entsteht quantitativ und in guter Reinheit das $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$. Ein Zwischenprodukt, etwa der wahrscheinlich intermediär gebildete gemischte Harnstoff, konnte weder isoliert, noch im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden. Aufgrund der einzusetzenden Mengen an Ausgangsverbindungen und der Reaktionsprodukte ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit folgender Reaktionsablauf anzunehmen:



Die Summengleichung muß also mit



angegeben werden. Wird nämlich eine geringere Menge an Chlorsulfonylisocyanat eingesetzt, entsteht entsprechend weniger $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$. Die Reaktion ist irreversibel. Setzt man nämlich $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ mit präparativ hergestelltem ClSO_2NH_2 im Molverhältnis 2:1 bei erhöhter Temperatur um, so tritt keine Reaktion ein. Der Bis(chlorsulfonyl)-harnstoff zersetzt sich bei den hohen Temperaturen allerdings unter HCl -Abspaltung zu einem nicht definierten braun-schwarzen Produkt.

Die gleichen Beobachtungen wurden auch bei der Synthese der länger-kettigen perfluorierten Alkansulfonylisocyanate und des Pentafluorphenylisocyanates gemacht. Trotz der wesentlich höheren Siedepunkte dieser Verbindungen

konnten sie aus der Reaktionsmischung in guter Reinheit herausdestilliert werden. Bei etwas modifizierten Reaktionsbedingungen wurden zudem sehr hohe Ausbeuten erreicht.

Der Austausch der Isocyanatfunktion gegen die Amidgruppe ist nicht nur mit dem ClSO_2NCO möglich. Auch Sulfonyldiisocyanat kann zur Darstellung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ verwendet werden. Hierbei muß man aber infolge größerer Reaktionsfähigkeit des $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$ bei erheblich höheren Temperaturen arbeiten, um einen quantitativen Umsatz zu erhalten. Als Zersetzungsprodukt entsteht hierbei statt HCl das etwas schwerer abzutrennende SO_2 .

Stellvertretend für seine höher molekularen Homologen ist das chemische Verhalten des Trifluormethansulfonylisocyanates eingehender untersucht worden. Durch die unmittelbare Bindung der Isocyanatgruppe an die stark elektronenziehende CF_3SO_2 -Gruppe ist das C-Atom des Isocyanatrestes stark elektropositiv polarisiert, wodurch $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ eine der reaktionsfähigsten Isocyanatverbindungen wird. Es ähnelt darin sowohl dem ClSO_2NCO ⁴ als auch dem FSO_2NCO ⁵. Eine gewisse Differenz im chemischen Verhalten der Halogenisocyanate zum $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ zeigt sich jedoch in den Umsetzungen mit Säuren (s. Seite 86).

Umsetzung mit Wasser

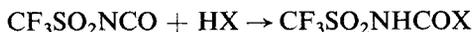
Die Hydrolyse des Trifluormethansulfonylisocyanates verläuft schon bei tiefen Temperaturen unter Bildung von $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und CO_2 .

Weder die zunächst entstehende *N*-Trifluormethansulfonylcarbamidsäure noch als Folgeprodukt der symmetrisch disubstituierte Harnstoff kann isoliert oder auf andere Weise nachgewiesen werden.



Umsetzung mit Alkoholen, Phenolen, Thiolen und Aminen

Alkohole, Phenole, Thiole und Amine reagieren als protonaktive Substanzen schon bei Raumtemperatur mit dem $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ unter Bildung von *N*-Trifluormethansulfonylcarbamidsäureestern, -phenylestern, -thioestern bzw. Harnstoffen nach



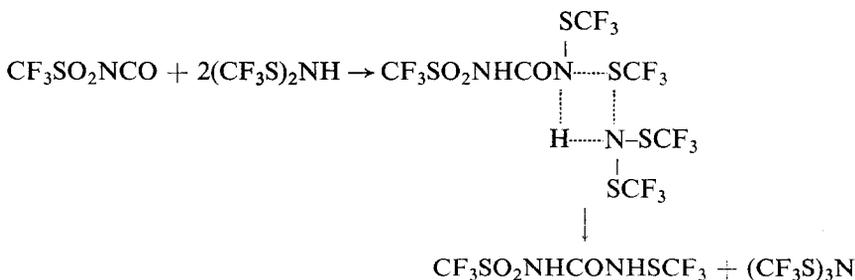
mit $\text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}(\text{CH}_3)_3, \text{OC}_6\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5$ bzw. NHC_6H_5 .

Die Umsetzungen verlaufen exotherm. Die hergestellten Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und nur unter Luftausschluß beständig; Phenylderivate werden durch den Luftsauerstoff oxidiert. Anders reagiert $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ ⁶. Statt des dreifach substituierten Harnstoffs konnte nur der *N,N'*-disubstituierte Harnstoff isoliert werden. Die quantitative Aufarbeitung und

Charakterisierung der entstandenen Produkte weist auf folgenden Reaktionsablauf hin:



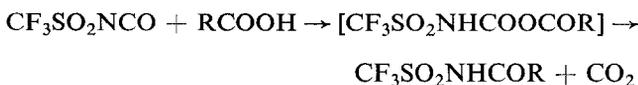
Die Konstitution des Harnstoffs ergibt sich aus IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Der Mechanismus der Reaktion läuft wahrscheinlich über $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCON}(\text{SCF}_3)_2$ ab, das bevorzugt mit einem weiteren Mol $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ in $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCONHSCF}_3$ übergeht.



Ähnlich verhält sich das $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ⁷. Auch zur Umsetzung des CF_3SNCO mit $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ zeigt sich eine gewisse Parallele; unter Spaltung der S-N-Bindung entsteht HNCO und ebenfalls $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ ⁷.

Umsetzung mit Säuren

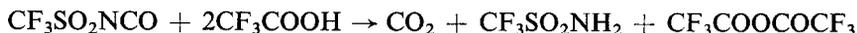
Mit Carbonsäuren setzt sich Trifluormethansulfonylisocyanat unter Addition und anschließender Abspaltung von CO_2 zu *N*-Trifluormethansulfonylcarbonsäureamiden um.



Für $\text{R} = \text{H}$ ist das Endprodukt jedoch nicht fassbar; es zersetzt sich weiter zu Sulfonamid und Kohlenmonoxid.

Essigsäure dagegen liefert glatt und in hoher Ausbeute das *N*-Trifluormethansulfonylessigsäureamid. Diese Umsetzung ist vermutlich auf alle gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, aliphatischen Dicarbonsäuren oder Benzoesäuren übertragbar, und nur elektronenziehende Substituenten können die Reaktion erschweren oder gar verhindern. Diese Feststellung wird durch das Verhalten des ClSO_2NCO gestützt⁸. Für das FSO_2NCO wurde eine Abhängigkeit der Reaktion von der Säurestärke beobachtet, und zwar nehmen die Ausbeuten von der Essigsäure zur Trichloressigsäure ab⁹. Mit Trifluoressigsäure trat auch nach längerem Erhitzen keine Umsetzung ein¹⁰. Analog verhält sich auch $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$, das mit CF_3COOH beim Erhitzen unter Rückfluß nicht reagiert. Beim Einschmelzen beider

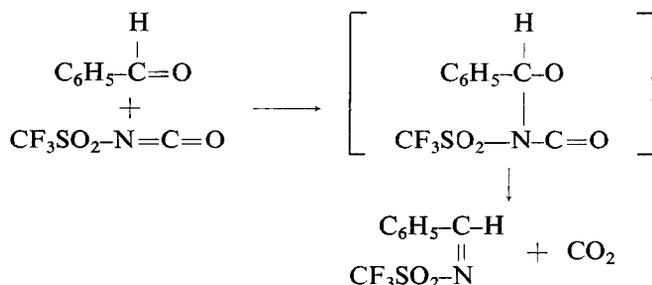
Flüssigkeiten in eine Glasbombe und Aufheizen auf *ca.* 150 °C trat Zersetzung ein nach:



Ähnlich verhält sich Trifluormethansulfonsäure, die das entsprechende Anhydrid lieferte.

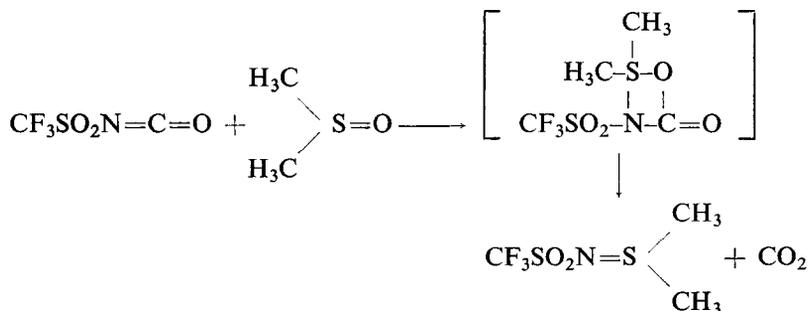
Umsetzung mit Aldehyden

Umsetzungen von Aldehyden mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ verlaufen unter Anlagerung des Isocyanates an die Carbonyl-Gruppe und anschließende Abspaltung von CO_2 zu *N*-Trifluormethansulfonylazomethinen. Im Gegensatz zum Chlorsulfonylisocyanat, wo instabile Addukte aus ClSO_2NCO und Aldehyden in einigen Fällen experimentell sichergestellt werden konnten, wird ein ähnliches Zwischenprodukt beim $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ nicht mit Sicherheit festgestellt. Mit Benzaldehyd bildet sich *N*-Trifluormethansulfonylphenylazomethin als isolierbares Endprodukt, gemäß



Umsetzung mit Dimethylsulfoxid

Prinzipiell nicht anders als Aldehyde setzt sich Dimethylsulfoxid mit $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ unter Abspaltung von CO_2 zum *N*-Trifluormethansulfonyldimethyl-*imino*sulfuran um.



Als einziges Derivat des Trifluormethansulfonylisocyanates ist es ätherunlöslich und daher leicht von seinen Hydrolyseprodukten $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und Dimethylsulfoxid abzutrennen. Es kann auch aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ hergestellt werden².

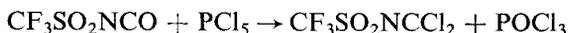
Umsetzung mit Phosphorpentasulfid

Da $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ mit AgSCN nicht zum $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ reagiert, und auch die Ausbeuten aus der Umsetzung des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NAg}_2$ mit CSCl_2 nicht befriedigend waren¹, wurde versucht, das Isothiocyanat aus $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ und P_2S_5 zu synthetisieren. Erhitzt man beide Reaktionspartner in einem Bombenrohr auf 160°C (3–5 Std.), so erhält man ein Substanzgemisch, aus dem etwa 20% $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ isoliert werden können. Diese Reaktion ist sehr temperaturspezifisch, denn unterhalb 160°C wurde eingesetztes $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ vollständig und unverändert zurückgewonnen. Oberhalb 160°C erfolgte Zersetzung zu $\text{CF}_3\text{S}_x\text{CF}_3$ ($x = 3\text{--}5$) und anderen Produkten, die jedoch nicht weiter aufgetrennt werden konnten.

Die Hydrolyse des Trifluormethansulfonylisothiocyanates verläuft ebenso quantitativ wie die des Isocyanates unter Abspaltung von COS zu $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$, ohne daß die dabei intermediär entstehende *N*-Trifluormethansulfonylthiocarbaminsäure isoliert werden konnte.

*Umsetzung mit Phosphorpentachlorid*

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ reagiert mit PCl_5 bei 165°C (6–12 Std.) und liefert in 20%-iger Ausbeute Trifluormethansulfonylisocyaniddichlorid.



Unterhalb dieser Temperatur tritt auch bei längerer Reaktionsdauer keine Umsetzung ein. Das neue Isocyaniddichlorid ist eine wasserklare Flüssigkeit, die nur mäßig hydrolyseempfindlich ist. In kaltem Wasser ist es unlöslich und einige Zeit beständig. In heißem Wasser erfolgt jedoch sehr schnell Hydrolyse zu CO_2 , HCl und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$.

EXPERIMENTELLES

Nahezu alle Arbeiten wurden an einer Stock'schen Vakuumapparatur aus Duran-50 Glas durchgeführt. Die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren sind mit einem Bruker HX-60/5 Spektrometer an den reinen Substanzen mit CCl_3F als innerem Standard bei 20°C gemessen, und werden in ppm angegeben*. Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem CH-5 Varian MAT mit einer Beschleunigungsspannung von 70 eV und einem Elektronenstrom von $100\ \mu\text{A}$ ausgeführt. Die IR-Spektren sind an einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen worden. Die quantitativen Analysen sind vom Mikroanalytischen Labor des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durch-

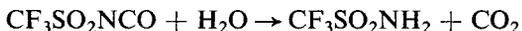
* Herrn Dr. Marsmann möchten wir für die Hilfe bei der Messung der NMR-Spektren und für die Berechnung der Dampfdruckkurven danken. Den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen danken wir für die Überlassung der Perfluorbutan- und Perfluoroctansulfonamide.

geführt worden. Die Dampfdruckkurven wurden mit dem Computer TR 440 im Rechenzentrum der RUB mit dem Programm SIDE nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt.

Darstellung des CF_3SO_2NCO

30 g (200 mMol) $CF_3SO_2NH_2$ und 57 g (400 mMol) $ClSO_2NCO$ werden in einem 100 cm³ Einhalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Füllkörperkolonne, Kolonnenkopf und Spinne mit 25 cm³ Vorlagekölbchen, unter Rückfluß erhitzt. Die Apparatur wurde heiß zusammengesetzt, sofort evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Bei ca. 100 °C entsteht zunächst eine klare Lösung, die sich bei weiterem Erhitzen trübt und schließlich einen feinkristallinen Niederschlag aufweist. Aus dieser Reaktionsmischung destilliert das gebildete CF_3SO_2NCO bei einem verminderten Druck von ca. 600 Torr bei 65 °C nahezu quantitativ über. Sobald die Temperatur zu steigen beginnt, beendet man die Destillation, da dann nicht umgesetztes $ClSO_2NCO$ übergeht. Das rohe CF_3SO_2NCO muß zur weiteren Reinigung noch einmal umkondensiert werden, um darin gelöste Gase wie HCl und in geringerem Maße CO_2 (zusammen etwa 4 g) zu entfernen. Außerdem bleiben Spuren des nicht umgesetzten $ClSO_2NCO$ zurück. Auswaage: 29,1 g (91 % d. Th.). Das Molekulargewicht des $C_2F_3NO_3S$ (175) wurde nach Regnault bestimmt. Mittel aus drei Messungen: 174,5.

Wegen der äußerst starken Hydrolyseempfindlichkeit wurde keine Analyse gemacht, sondern Art und Menge der Hydrolyseprodukte bestimmt. 1,68 g (9,6 mMol) CF_3SO_2NCO wurden in einer Falle mit 0,2 g (9,6 mMol) H_2O nach



hydrolysiert. Die Menge des entwickelten CO_2 wurde in der ohne Vorratskolben geeichten Vakuumapparatur zu 438 Torr ausgemessen. Bestimmte Gasmenge: 9,7 mMol. IR-spektroskopisch als CO_2 identifiziert.

Bestimmte Menge Feststoff: 1,43 g (9,6 mMol) $CF_3SO_2NH_2$, (Schmp: -25 °C), das ebenfalls IR-spektroskopisch charakterisiert wurde. IR-Spektrum: 2262 (vs), 1434 (s), 1360 (ms), 1240 (s), 1140 (s), 779 (m), 741 (ms), 642 (s), 592 (m), 470 (w) cm⁻¹.

¹⁹F-NMR-Spektrum: $\delta_{CF_3} = 73,8$ ppm (innerer Standard C_6F_6 umgerechnet auf CCl_3F), 77,6 ppm (innerer Standard $CFCl_3$). Massenspektrum: (Molekülpeak tritt nicht auf. Nachfolgend werden *m/e*, Bruchstück und relative Häufigkeit (%) aufgeführt): 149, M⁺, -; 143, CF_3SNCO^+ , 1,2; 133, $CF_3SO_2^+$, 26; 111, CF_3NCO^+ , 9; 106, SO_2NCO^+ , 26; 92, CF_2NCO^+ , 2; 90, SO_2NC^+ , 12; 69, CF_3^+ , 100; 64, SO_2^+ , 72.

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich von 2–72 °C aufgenommen. T [°C]/ p (Torr): 2/28, 8/42, 13/57, 21/85, 27/116, 31/141, 36,5/182, 38,5/204, 42,5/235, 44/254, 46,5/281, 50/318, 53/362, 55/399, 58/441, 60,5/484, 62/519, 65,5/600, 71/736, 72/760.

Die gemessenen Werte werden durch die Gleichung

$$\log p = 33,805 - \frac{3071,96}{T} - 8,681 \log T$$

wiedergegeben. $S_{\text{Dpber.}} = 72,6 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\Delta H_v = 8085 \text{ cal Mol}^{-1}$; Trouton-Konst. = $23,4 \text{ cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

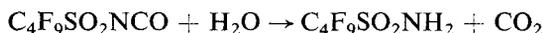
Umsetzung des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ mit $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$

Auf 5 g (33,6 mMol) sorgfältig im Vakuum getrocknetes $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ werden in einer Falle 6,5 g (44 mMol) $\text{SO}_2(\text{NCO})_2$ aufkondensiert. Nach leichtem Erwärmen ist eine leicht exotherme, gut kontrollierbare Reaktion zu beobachten. Das entstandene $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ wird durch starkes Erhitzen in eine vorgeschaltete gekühlte Falle fraktioniert. Das so gewonnene $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ ist durch größere Mengen SO_2 verunreinigt, die jedoch relativ leicht zu entfernen sind. Nach der Reinigung durch Fraktionierung im Vakuum werden 5,25 g (89% bezogen auf $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$) reines $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ ausgewogen.

Darstellung des $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$

In einem 1000 cm³ Dreihalskolben, ausgestattet mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Destillationsaufsatz, werden 250 g (0,8 Mol) 96%-iges $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ in 250 g sorgfältig getrocknetem Tetramethylsulfon gelöst und auf eine Temperatur von ca. 130 °C gebracht. Anschließend wird durch den Tropftrichter die erste Portion einer äquimolaren Menge von ca. 115 g ClSO_2NCO hinzugegeben. Man rührt einige Zeit weiter unter Rückfluß und beginnt dann unter ständiger Senkung des Drucks bis auf ca. 60 Torr mit der Destillation. Dabei wird durch HCl , SO_2 und CO_2 verunreinigtes $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ abdestilliert. Wenn kein $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ mehr übergeht, wird der Druck durch Einleiten von trockener Luft wieder erhöht und weitere 50 g ClSO_2NCO hinzugegeben. Anschließend rührt man etwa 10 Min. und destilliert wie angegeben im Vakuum. Dieser Vorgang wird noch zweimal mit jeweils geringeren Mengen ClSO_2NCO wiederholt. Das so gewonnene Produkt kann durch einmalige Destillation über eine 10 cm lange Vigreux-Kolonne von den darin gelösten Gasen und dem mitdestillierten ClSO_2NCO gereinigt werden. Auswaage: 283 g (91,5%). Schmp.: $-15 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Zur Charakterisierung des $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ wird die quantitativ verfolgte Hydrolyse benutzt. Nach

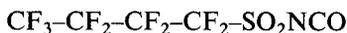


liefern 2,7 g (8,3 mMol) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ mit 0,15 g (8,3 mMol) H_2O , 2,48 g (8,3 mMol) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 8,3 mMol CO_2 , berechnet aus dem Druck von 21 Torr in dem ausgemessenen Volumen der Vakuumapparatur.

IR-Spektrum: 3600 (vs), 2260 (vs), 1436 (s), 1362 (s), 1291 (w), 1250 (vs),

1231 (sh), 1213 (s), 1203 (sh), 1150 (s), 1124 (m), 1036 (w), 1010 (w), 879 (w), 855 (vw), 809 (w), 752 (sh), 730 (m), 698 (w), 656 (w), 622 (m), 585 (m), 570 (w), 531 (w) cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt nachfolgende vier Multipletts. Durch Vergleich wurden die verschiedenen chemischen Verschiebungen den einzelnen Gruppen zugeordnet.



a b c d

$\delta_a = 80,4$ ppm; $\delta_d = 112,7$ ppm; $\delta_c = 120,2$ ppm; $\delta_b = 125,2$ ppm; $J(\text{a-b}) = 9,2$ Hz, $J(\text{a-c}) = 10$ Hz, $J(\text{a-d}) = 2$ Hz, $J(\text{b-c}) = 3,5$ Hz, $J(\text{b-d}) = 14,25$ Hz, $J(\text{c-d}) = 2$ Hz.

Massenspektrum: (Neben den Abbauprodukten der perfluorierten Alkankette werden m/e , Bruchstück und relative Häufigkeit (%) aufgeführt): 283, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2^+$, 4,3; 242, $\text{C}_4\text{F}_9\text{NCO}^+$, 0,8; 219, C_4F_9^+ , 2,3; 106, SO_2NCO^+ , 100; 90, SO_2NC^+ , 70,5; 69, CF_3^+ , 100.

Die im Bereich von 36,5–128 °C gemessenen Dampfdrucke werden durch die Gleichung

$$\log p = 50,7778 - \frac{4479,7}{T} - 14,11 \log T$$

wiedergegeben. $\text{Sdp}_{\text{ber.}} = 128,35$ °C; $\Delta H_v = 9233$ cal Mol^{-1} ; Trouton-Konst. = 23,0 cal K^{-1} Mol^{-1} .

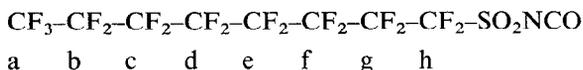
Darstellung des $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCO}$

Zu 300 g 92%-igem (700 mMol) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}_2$, gelöst in 400 g Tetramethylensulfon werden äquimolare Mengen an ClSO_2NCO (ca. 105 g) zugetropft. Die Mischung wird unter Rühren langsam auf 130 °C erhitzt, bis kein Rückfluß mehr zu beobachten ist. Anschließend wird das entstandene $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCO}$ im Vakuum (20 bis 1 Torr) abdestilliert. Nach Beendigung der Destillation wird trockener Stickstoff in die Apparatur eingeleitet, 70 g ClSO_2NCO zugetropft und noch einmal destilliert. Dieser Vorgang wird dreimal mit je 35 g ClSO_2NCO wiederholt. Das anfallende Rohprodukt ist stark verunreinigt und muß anschließend über eine Vigreux-Kolonne destilliert werden. Auswaage: 211 g (75%). Schmp.: 21–22 °C.

Zur Charakterisierung des $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCO}$ wird ebenfalls die quantitativ verfolgte Hydrolyse benutzt. 4,9 g (9,14 mMol) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NCO}$ hydrolysieren mit 0,17 g (9,44 mMol) H_2O zu 4,57 g (9,16 mMol) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 23 Torr CO_2 , entsprechend 9,2 mMol.

IR-Spektrum: 3585 (vw), 2258 (vs), 1424 (s), 1360 (m), 1200 (br, vs), 1150 (s), 1110 (sh), 1087 (vw), 1068 (w), 1032 (vw), 983 (w), 968 (vw), 942 (vw), 910 (vw), 860 (w), 813 (w), 736 (ms), 705 (w), 620 (s), 545 (s), 528 (sh), 460 (w) cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt mehrere Peaks unterschiedlicher Größe, die bei höherer Auflösung (5 Hz cm^{-1}) breite Banden ergeben, die jedoch nicht in Multipletts aufspalten. Die Fläche unter den Peaks wurde durch Ausschneiden und Auswiegen bestimmt. Durch Vergleich wurden die verschiedenen chemischen Verschiebungen den einzelnen Gruppen zugeordnet.



$\delta_a = 80,4 \text{ ppm}$; $\delta_h = 108,2 \text{ ppm}$; $\delta_g = 117,5 \text{ ppm}$; $\delta_{c,d,e,f} = 120,3 \text{ ppm}$;
 $\delta_b = 125 \text{ ppm}$.

Die im Temperaturbereich von $51,5\text{--}197^\circ\text{C}$ gemessenen Dampfdrucke werden durch die Gleichung

$$\log p = 54,505 - \frac{5548,7}{T} - 14,9 \log T$$

wiedergegeben. $\text{Sdp}_{\text{ber.}} = 197,6^\circ\text{C}$; $\Delta H_v = 11439 \text{ cal Mol}^{-1}$; Trouton-Konst. = $24,3 \text{ cal K}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung des $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCO}$

Ein 100 cm^3 Einhalskolben mit Magnetührer wird mit $8,7 \text{ g}$ ($35,2 \text{ mMol}$) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ gefüllt und über Rückflußkühler und Falle an die Vakuum-Apparatur angeschlossen. Auf das Sulfonamid werden 10 g ($70,4 \text{ mMol}$) ClSO_2NCO kondensiert und die gesamte Apparatur bis auf *ca.* 600 Torr mit trockenem Stickstoff gefüllt. Anschließend wird unter Rückfluß erhitzt bis kein Kondensat mehr zu beobachten ist. Bei vollem Ölpumpenvakuum (10^{-3} Torr) destilliert man dann alles Flüchtige in die auf -196°C gekühlte Falle. Das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation bei $0,2 \text{ Torr}$ gereinigt. Auswaage: $5,2 \text{ g}$ (54%). $\text{Sdp.} : 55^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$. $\text{C}_7\text{F}_5\text{NO}_3\text{S}$ (273) Analyse: Ber.: S $11,74\%$; Gef.: S $11,98\%$.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz wurde nur der Schwefel bestimmt. Außerdem hydrolysieren 3 g (11 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCO}$ mit $0,2 \text{ g}$ ($11,1 \text{ mMol}$) H_2O zu den IR-spektroskopisch nachgewiesenen $2,72 \text{ g}$ (11 mMol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ und $27,5 \text{ Torr CO}_2$, entsprechend 11 mMol .

IR-Spektrum: 3595 (vw) , 2248 (s) , 1638 (m) , 1540 (sh) , 1519 (s) , 1505 (s) , 1499 (s) , 1395 (m) , 1350 (w) , 1304 (m) , 1243 (m) , 1184 (s) , 1105 (s) , 994 (s) , 857 (w) , 772 (w) , 736 (m) , 646 (s) , 621 (s) , 593 (s) , 571 (s) , 552 (s) , 526 (m) , 487 (m) cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt drei Multipletts, die durch Vergleich mit anderen Pentafluorphenyl-Derivaten den *o*-, *m*- und *p*-Fluoratomen zugeordnet wurden: $\delta_m = 158,3 \text{ ppm}$; $\delta_p = 142,3 \text{ ppm}$; $\delta_o = 135,6 \text{ ppm}$.

Das Massenspektrum zeigt keinen Molekülpeak, sondern nur eine sehr große Anzahl an Ringabbauprodukten, die möglicherweise entstandene charakteristische Bruchstücke vollständig überlagern, so daß eine Zuordnung nicht sinnvoll erscheint.

TABELLE 1

REAKTIONSBEDINGUNGEN UND ANALYSEN FÜR UMSETZUNGEN DES $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ / g(mMol)	Reaktant/ g(mMol)	Reaktionsbeding./ Zeit: Temperatur	Produkt/ g(% Ausbeute)	Analyse/Ber. (Gef.)
2,16(12)	CH_3OH 0,684(12)	4 Std.: Raumtemperatur	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OCH}_3$ 2,36(95)	C 17,4 (17,5); H 1,95 (2,12); F 27,52 (27,39); N 6,76 (6,84); S 15,48 (15,49); O 30,89 (30,66)
1,75(10)	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 2(27)	30 Min.: Raumtemperatur	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OC(CH}_3)_3$ 1,75(70)	C 28,92 (28,99); H 4,04 (4,31); F 22,87 (22,71); N 5,62 (5,46); S 12,87 (12,84); O 25,68 (25,69)
1,5(20)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 1,88(20)	60 Min.: Raumtemperatur	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OC}_6\text{H}_5$ 2,7(45)	C 35,69 (35,17); H 2,25 (2,3); N 5,2 (4,99)
1,925(11)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 1,1(10)	60 Min.: Raumtemperatur	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)SC}_6\text{H}_5$ 1,8(63)	C 33,68 (34,91); H 2,12 (2,41); N 4,91 (4,56); S 22,48 (22,06)
3,67(21)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 1,95(21)	60 Min.: Raumtemperatur	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)NHC}_6\text{H}_5$ 3,2(57)	C 35,83 (37,2); H 2,63 (2,9); S 11,95 (12,3)
3,5(20)	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ 4,8(22,1)	2 Wochen: Raumtemperatur	CF_3SSCF_3 , $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)NHSO}_2\text{CF}_3$ 2,8(84 bez. auf $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$)	C 12,53 (12,22); H 0,69 (0,66); N 9,59 (9,98); F 39,01 (39,03); S 21,95 (21,34); O 16,43 (16,77)
1,75(10)	HCOOH 0,46(10)	60 Min.: Raumtemperatur	CO: 9,8 mMol CO ₂ : 10,2 mMol	
2,1(11,7)	CH_3COOH 0,7(11,7)	60 Min.: 30–50 °C	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$: 10 mMol CO ₂ , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)CH}_3$ 0,3(13,5)	C 18,85 (19,2); H 2,11 (2,36); N 7,33 (7,21)
3,25(18,5)	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ 1,1(14,1)	1 Std.: –25 °C– Raumtemperatur	CO ₂ : 10,8 mMol $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$ 2(68)	C 17,22 (17,9); H 2,89 (3,19); N 6,7 (7,2); S 30,65 (29,72)
4(23)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ 3,2(30)	1 Std.: –10 °C– Raumtemperatur	CO ₂ : 22 mMol $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 3(40)	C 39,33 (39,71); H 2,06 (2,3); N 5,73 (5,85)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NCO}$ 2(7,3)	CH_3OH 0,45(14)	1 Std.: Raumtemperatur	$\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NHC(O)OCH}_3$ 2,2(99)	S 10,51 (10,41)

TABELLE 2

PHYSIKALISCHE DATEN VON SYNTHETISIERTEIEN CF_3SO_2 -VERBINDUNGEN

Verbindung	Schmp./°C	^{19}F -NMR-Spektrum($\delta(\text{CF}_3, \text{ppm})$)/IR-Spektrum(cm^{-1})	Massenspektrum (m/e , Bruchstück, rel. Häufigkeit (%))
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OCH}_3$	58-60 Sublimiert	76,2/3180 (s,br), 2962 (s), 1775 (s,br), 1743 (s,br), 1455 (s), 1432 (sh), 1390 (s), 1300 (ms,br), 1210 (s,br), 1135 (s), 1067 (m), 938 (m), 884 (s), 769 (m), 729 (m), 608 (s), 574 (ms), 520 (m)	207, M^+ , 0,5; 176, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHCO}^+$, 2,8; 138, $\text{SO}_2\text{NHCOOCH}_3^+$, 41; 133, CF_3SO_2^+ , 17,5; 117, CF_3SO^+ , 2,2; 106, SO_2NCO^+ , 35; 69, CF_3^+ , 100
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OC(CH}_3)_3$	80-81 Zersetzung	76,1/3155 (m,br), 3022 (w), 3002 (w), 2990 (w), 2942 (w), 1742 (s,br), 1443 (s), 1397 (sh), 1374 (s), 1278 (m), 1220 (sh), 1207 (s), 1153 (s), 1130 (sh), 1056 (m), 1029 (m), 924 (ms), 822 (m), 782 (m), 753 (w), 725 (s), 670 (m), 600 (ms,br), 576 (m), 525 (m), 456 (m)	249, M^+ , 1,7; 232, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCOC}^+(\text{CH}_3)_3$, 4,3; 190, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCOCH}_3^+$, 3,7; 176, CF_3NHCO^+ , 3; 133, CF_3SO_2^+ , 12,7; 115, $\text{NCOOC}(\text{CH}_3)_3^+$, 2,3; 112, CF_3NHCO^+ , 5,5; 106, SO_2NCO^+ , 5,3; 82, CF_2S^+ , 15,7; 80, SO_2NH_2^+ , 100; 73, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3^+$, 17
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)OC}_6\text{H}_5$	82-83 Zersetzung	76,2/3216 (s), 2910 (w), 2847 (w), 1767 (s), 1469 (s), 1400 (s), 1259 (sh), 1218 (s), 1202 (s), 1182 (s), 1118 (s), 1100 (s), 1047 (m), 1023 (m), 928 (m), 910 (m), 807 (m), 790 (ms), 770 (m), 759 (m), 738 (m), 691 (m), 623 (ms), 606 (m), 592 (m), 498 (m)	269, M^+ , 29; 200, $\text{SO}_2\text{NHCOOC}_6\text{H}_5^+$, 1,5; 133, CF_3SO_2^+ , 61; 121, $\text{COOC}_6\text{H}_5^+$, 10; 106, SO_2NCO^+ , 63; 94, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}^+$, 100; 93, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 46; 69, CF_3^+ , 100
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)SC}_6\text{H}_5$	74,5 Umkrist. aus CS_2	76,5/3225 (s), 3050 (w), 1696 (s), 1472 (m), 1437 (s), 1380 (s), 1236 (s), 1205 (vs), 1134 (s), 1040 (s), 1019 (m), 870 (m), 746 (m), 686 (m), 653 (w), 595 (ms), 570 (w), 510 (w)	285, M^+ , 2,8; 133, CF_3SO_2^+ , 28; 110, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}^+$, 95; 109, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$, 66; 106, SO_2NCO^+ , 31; 90, SO_2NC^+ , 11; 77, C_6H_5^+ , 27; 69, CF_3^+ , 100
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NHC(O)NHC}_6\text{H}_5$	32-33 Umkrist. aus Cyclohexan	76,2/3320 (s), 3220 (s), 3065 (s), 1694 (vs), 1601 (m), 1550 (s), 1456 (s), 1442 (s), 1387 (m), 1312 (w), 1295 (w), 1201 (s), 1141 (s), 1012 (m), 931 (m), 828 (m), 782 (w), 752 (m), 735 (m), 690 (m), 626 (ms), 594 (ms), 491 (m)	268, M^+ , 56; 133, CF_3SO_2^+ , 3; 119, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCN}^+$, 68; 106, SO_2NCO^+ , 2,4; 93, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+$, 100; 77, C_6H_5^+ , 7,5; 69, CF_3^+ , 32

CF ₃ SO ₂ NHCONHSF ₃	156 Umkrist. aus CHCl ₃	76,4 (CF ₃ SO ₂); 52, 0 (CF ₃ S)/3284 (s), 3163 (s), 2945 (m), 1696 (s), 1484 (s), 1395 (s), 1246 (sh), 1225 (vs), 1185 (s), 1146 (vs), 1134 (s), 1116 (sh), 1052 (s), 935 (m), 924 (m), 827 (ms), 756 (m), 740 (sh), 672 (m), 604 (ms), 571 (m), 560 (w), 511 (m), 470 (m)	292, M ⁺ , 4,8; 273, M ⁺ -F, 4,8; 143, CF ₃ SNCO ⁺ , 29; 133, CF ₃ SO ₂ ⁺ , 2,9; 117, CF ₃ SNH ₂ ⁺ , 98; 101, CF ₃ S ⁺ , 5,7; 80, SO ₂ NH ₂ ⁺ , 23; 69, CF ₃ ⁺ , 100
CF ₃ SO ₂ NHC(O)CH ₃	Subl.	74,8/3090 (w), 2915 (w), 2840 (w), 1717 (s), 1467 (s), 1420 (m), 1385 (s), 1204 (vs), 1192 (sh), 1131 (s), 1038 (w), 1000 (m), 947 (m), 868 (m), 645 (m), 608 (s), 559 (w), 502 (m)	191, M ⁺ , 1,3; 133, CF ₃ SO ₂ ⁺ , 60; 117, CF ₃ SO ⁺ , 4,4; 110, CF ₃ COCH ₃ ⁺ , 1,9; 101, CF ₃ S ⁺ , 2,3; 80, SO ₂ NH ₂ ⁺ , 100; 69, CF ₃ ⁺ , 100
CF ₃ SO ₂ N=S(CH ₃) ₂	37-40 Mit Äther gewaschen	78/3025 (w), 2930 (w), 1738 (w), 1710 (w), 1438 (m), 1383 (m), 1330 (s), 1217 (s), 1186 (s), 1140 (s), 1025 (s), 978 (s), 777 (m), 738 (m), 680 (w), 610 (s), 575 (m), 520 (w), 494 (m), 438 (m)	209, M ⁺ , 4,7; 194, M ⁺ -CH ₃ , 1; 177, M ⁺ -S, 2,5; 162, CF ₃ SO ₂ NCH ₃ ⁺ , 37,5; 140, SO ₂ NS(CH ₃) ₂ ⁺ , 100; 133, CF ₃ SO ₂ ⁺ , 4,6; 124, SO ₂ NSCH ₂ ⁺ , 5,5; 115, CF ₃ SN ⁺ , 11; 96, CF ₃ SN ⁺ , 11,2; 80, SO ₂ NH ₂ ⁺ , 41,2; 76, NS(CH ₃) ₂ ⁺ , 82,5; 69, CF ₃ ⁺ , 80
CF ₃ SO ₂ N=CHC ₆ H ₅	32-33 Umkrist. aus n-Pentan	77,6 (Doublett), J(F-H) = 0,76 Hz/2920 (w), 1621 (m), 1597 (s), 1567 (vs), 1453 (m), 1420 (m), 1367 (ms), 1317 (m), 1226 (vs), 1210 (s), 1130 (s), 863 (m), 812 (s), 756 (ms), 683 (m), 649 (s), 596 (ms), 557 (m), 502 (ms), 470 (m)	237, M ⁺ , 25; 168, M ⁺ -CF ₃ , 41; 104, N=CHC ₆ H ₅ ⁺ , 54; 103, NCC ₆ H ₅ , 100; 77, C ₆ H ₅ ⁺ , 95; 69, CF ₃ ⁺ , 69
C ₆ F ₅ SO ₂ NHC(O)OCH ₃	109	δ _o = 135,7; δ _m = 161,1; δ _p = 147,3/3135 (s), 2960 (w), 1711 (vs), 1635 (m), 1516 (s), 1497 (vs), 1457 (s), 1420 (m), 1375 (s), 1295 (s), 1268 (s), 1193 (m), 1164 (vs), 1102 (s), 992 (vs), 878 (s), 840 (m), 771 (ms), 731 (m), 645 (m), 599 (s), 576 (s), 550 (s), 487 (w)	305, M ⁺ , 0,7; 274, C ₆ F ₅ SO ₂ NHCO ⁺ , 4,5; 273, C ₆ F ₅ SO ₂ NCO ⁺ , 6,5; 241, C ₆ F ₅ NHCOOCH ₃ ⁺ , 4; 231, C ₆ F ₅ SO ₂ ⁺ , 20; 209, C ₆ F ₅ NCO ⁺ , 2; 167, C ₆ F ₅ ⁺ , 35; 58, CH ₃ OCNH ⁺ , 74; 43, CH ₃ OC ⁺ , 100

Darstellung des CF₃CONCO

In einem 250 cm³ Einhalskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler werden 22,6 g (200 mMol) CF₃CONH₂ und 57 g (400 mMol) ClSO₂NCO bei einem Druck von ca. 400 Torr unter Rückfluß erhitzt. Das unter diesen Bedingungen bei ca. 30 °C siedende CF₃CONCO wird durch die ebenfalls gebildeten gasförmigen Reaktionsprodukte HCl, CO₂ und SO₂ durch den Kühler in die vorgeschaltete Falle (−193 °C) mitgerissen. Nach Beendigung der Reaktion muß das CF₃CONCO durch fraktionierte Vakuumkondensation von den Verunreinigungen abgetrennt werden. Ausbeute: 3,5 g (12,6%).

Die physikalischen Daten (IR, Sdp. und M.G.) stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten genau überein¹², so daß auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden konnte.

Umsetzung des CF₃SO₂NCO mit Alkoholen, Thiolen, Phenolen und Aminen

Im Folgenden werden Umsetzungen des CF₃SO₂NCO tabellarisch zusammengefaßt. Im Prinzip handelt es sich immer um Reaktionen, die entweder durch Zusammenkondensieren beider Reaktionspartner in einer Falle oder einem Bombenrohr und anschließendem Erwärmen durchgeführt werden. Die Reinigung der Substanzen erfolgt entweder durch Sublimation, Umkristallisation oder fraktionierte Destillation.

In Tabelle 1 werden Reaktionspartner, Reaktionsbedingungen, Ausbeute und Analysen angegeben; in Tabelle 2 physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen.

Darstellung des CF₃SO₂NCS

Zu 20,3 g (90 mMol) Phosphorpentasulfid werden in einer Glasbombe 12,8 g (73 mMol) CF₃SO₂NCO einkondensiert und das Bombenrohr abgeschmolzen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgefäß in einem Stahlzylinder 23 Std. auf 165 °C erhitzt. Anschließend wird nach dem Abkühlen geöffnet und der flüchtige Teil des Inhalts im Vakuum abdestilliert. Insgesamt können 10,7 g flüchtige Bestandteile abgetrennt werden. Der verbleibende feste Rückstand besteht aus Phosphorpentasulfid, Phosphoroxidsulfid und geringen Mengen von vermutlich polymeren CF₃SO₂-Zersetzungsprodukten, die nicht weiter untersucht wurden. Die Destillation des Flüchtigen bei Normaldruck erbringt einen Vorlauf, bestehend aus 3 g COS und CS₂, eine Fraktion bei 72 °C, die aus 3 g (17,1 mMol) nichtumgesetztem CF₃SO₂NCO (23%) besteht, und schließlich eine Fraktion von 2,5 g bei 112 °C, die als CF₃SO₂NCS (18%) identifiziert werden konnte. Außerdem findet sich ein Zwischenlauf, der zwischen 80 °C und 98 °C siedet und nicht weiter aufgetrennt werden konnte. Spektroskopischen Untersuchungen zufolge bestand dieses Gemisch aus CF₃S_nCF₃ (n = 3–5). Schmp.: −15 °C bis −20 °C; Sdp.: 112 °C.

IR-Spektrum: 1182 (s), 1109 (vs), 1015 (w), 992 (w), 965 (w), 939 (w), 769 (sh), 755 (m), 740 (sh), 670 (w), 615 (w), 546 (w), 510 (w), 450 (w) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum: Peaks wechselnder Intensität bei 45,1 ppm, 45,6 ppm und 46,0 ppm. Zum Gemisch zugefügtes CF_3SSCF_3 zeigte Absorption bei 46,6 ppm.

Massenspektrum: Relative Häufigkeiten wurden nicht angegeben, da sie von Probe zu Probe variierten; (m/e , Bruchstück): 298, $\text{CF}_3\text{S}_5\text{CF}_3^+$; 266, $\text{CF}_3\text{S}_4\text{CF}_3^+$; 234, $\text{CF}_3\text{S}_3\text{CF}_3^+$; 197, CF_3S_4^+ ; 165, CF_3S_3^+ ; 133, CF_3S_2^+ ; 101, CF_3S^+ ; 96, S_3^+ ; 69, CF_3^+ .

Eine Elementaranalyse ist infolge starker Hydrolyseempfindlichkeit nicht angefertigt worden. Statt dessen ist die Hydrolysereaktion



untersucht worden. Bei einer Einwaage von 3 g (15,7 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ und 0,3 g H_2O sind 2,35 g (15,7 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ und 0,95 g (15,7 mMol) COS gefunden worden. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Regnault ergab Werte zwischen 187 und 195, die wegen des geringen Dampfdruckes des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCS}$ (5 Torr bei 20 °C) nicht sehr zuverlässig sind. Eine eindeutige Molmassenbestimmung erfolgte massenspektroskopisch.

Massenspektrum: [m/e , Bruchstück, relative Häufigkeit (%): 191, M^+ , 8; 133, CF_3SO_2^+ , 20; 127, CF_3NCS^+ , 20; 122, SO_2NCS^+ , 1,7; 106, OSNCS^+ , 17; 101, CF_3S^+ , 3,4; 90, SNCS^+ , 14,3; 82, CF_2S^+ , 10,3; 69, CF_3^+ , 100.

IR-Spektrum: 2992 (vw), 1990 (m), 1905 (vs), 1429 (s), 1337 (vs), 1242 (s), 1012 (m), 945 (w), 770 (w), 670 (s), 604 (ms), 527 (m) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta_{\text{CF}_3} = 76,8$ ppm.

Die Dampfdruckkurve wurde im Temperaturbereich von 24–112 °C aufgenommen. Die gemessenen Werte werden durch die Gleichung

$$\log p = 18,752 - \frac{2613,5}{T} - 3,514 \log T$$

wiedergegeben. $\text{Sdp}_{\text{ber.}} = 112,1$ °C; $\Delta H_v = 9262$ cal Mol^{-1} ; Trouton-Konst. = 24,0 cal K^{-1} Mol^{-1} .

Darstellung des $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCCl}_2$

In einer Glasbombe werden auf 12,33 g (58,7 mMol) PCl_5 10,07 g (57,5 mMol) $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ aufkondensiert und die Bombe abgeschmolzen. Das Reaktionsgefäß wird im Stahlmantel 2 Std. lang auf 165 °C erhitzt, wobei sich der größte Teil des Bombeninhalts verflüssigt. Die Auffraktionierung im Vakuum ergibt 0,67 g leichtflüchtige Gase, die IR-spektroskopisch als HCl und SO_2 identifiziert werden konnten, 5,5 g (31,4 mMol) unumgesetztes $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCO}$ und 9,9 g eines Gemisches aus POCl_3 und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCCl}_2$. Letzteres wird über eine Füllkörperkolonne mit Kolonnenkopf bei Normaldruck fraktioniert. Bei 131–132 °C destillierte reines $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCCl}_2$ über. Auswaage: 2,5 g (18%). Schmp.: 16 °C. $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_3\text{NO}_2\text{S}$ (230)

Analyse: Ber.: C 10,44; Cl 30,83; F 24,78; N 6,09; S 13,83%. Gef.: C 10,52; Cl 31,37; F 24,57; N 6,01; S 13,83%.

IR-Spektrum: 1636 (m), 1615 (vs), 1574 (w), 1414 (s), 1218 (vs), 1137 (s), 938 (s), 818 (s), 758 (w), 637 (m), 588 (s), 538 (m), 507 (m) cm^{-1} .

^{19}F -NMR-Spektrum: $\delta_{\text{CF}_3} = 78,5$ ppm.

Massenspektrum: [m/e , Bruchstück, relative Häufigkeit (%): 229, M^+ , 2; 160, $\text{SO}_2\text{NCCl}_2^+$, 14,5; 130, CF_3NCCl^+ , 74,5; 96, NCCl_2^+ , 8,7; 93, SNCCl^+ , 18,5; 69, CF_3 , 100; 64, SO_2^+ , 40; 61, NCCl^+ , 16,3. Die Isotopenpeaks, hervorgerufen durch ^{37}Cl , bestätigen diese Zuordnung, sind jedoch nicht aufgeführt.

Die Dampfdruckkurve im Temperaturbereich 39–132 °C wird durch die Gleichung

$$\log p = 16,86 - \frac{2699,2}{T} - 2,81 \log T$$

wiedergegeben. $\text{Sdp}_{\text{ver.}} = 133,36$ °C; $\Delta H_v = 10072$ cal Mol^{-1} ; Trouton-Konst. = 24,7 cal K^{-1} Mol^{-1} .

LITERATUR

- 1 E. BEHREND UND A. HAAS, *J. Fluorine Chem.*, 4 (1974) 99.
- 2 H. W. ROESKY UND G. HOLTSCHNEIDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 168.
- 3 H. ULRICH, *Chem. Ber.*, 65 (1965) 369.
- 4 R. GRAF, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 179.
- 5 H. JONAS UND D. VOIGT, *Angew. Chem.*, 70 (1958) 572.
- 6 H. J. EMELÉUS UND S. N. NABI, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1103.
- 7 A. HAAS UND R. LORENZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 33.
- 8 R. GRAF, *Deutsches Pat.*, 931 225 (1956); *Chem. Z.*, 80 (1956) 3995.
- 9 H. W. ROESKY UND H. H. GIÈRE, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3707.
- 10 H. W. ROESKY UND H. H. GIÈRE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 378 (1970) 177.
- 11 R. GRAF, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 661 (1963) 111.
- 12 W. C. FIRTH, JR., *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 441.