Neue Derivate des Schwefelhexafluorids. Pentafluorschwefeloxiddifluoridimid F_5S–$NS(O)F_2$ und Pentafluorschwefeldimethylamid F_5S–$N(CH_3)_2$

New Derivatives of Sulfurhexafluoride. Pentafluorosulfuroxidedifluorideimide F_5S–$NS(O)F_2$ and Pentafluorosulfurdimethylamide F_5S–$N(CH_3)_2$

RAINER HÖFER und OSKAR GLEMSER
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **30b**, 458–459 [1975]; eingegangen am 22. Januar 1975)

Pentafluorsulfuroxidedifluorideimide, Pentafluorsulfurdimethylamide

NSF_3 reacts with OSF_4 to give F_5S–$NSOF_2$ which hydrolyses with alkali to the ion $[F_5S$–$NSO_2F]^-$. From NSF_2–$N(CH_3)_2$ and SF_4 or OSF_4 only F_5S–$N(CH_3)_2$ is received together with decomposition products NSF resp. $(NSOF)_3$.

Bei der Reaktion von Thiazyltrifluorid NSF_3 und dessen Aminoderivat NSF_2–$N(CH_3)_2$ mit SF_4 bzw. OSF_4 entstehen Abkömmlinge des Schwefelhexafluorids, wie im folgenden beschrieben wird.

a) Reaktion von NSF_3 mit OSF_4. Durch Anlagerung von SF_4 an die NS-Dreifachbindung des NSF_3 in Gegenwart von wasserfreiem HF[1] bei Raumtemperatur erhält man in guter Ausbeute Pentafluorschwefeldifluoridimid F_5S–NSF_2. Dabei wird intermediär F_5S–NH_2 gebildet, das dann mit SF_4 zu F_5S–NSF_2 weiterreagiert. Auf gleichem Wege ist durch Reaktion von NSF_3 mit OSF_4 das entsprechende Pentafluorschwefeloxiddifluoridimid F_5S–$NS(O)F_2$ zu gewinnen, gemäß

$$N{\equiv}SF_3 + OSF_4 \xrightarrow[HF]{85\ ^\circ C} F_5S\text{–}NS(O)F_2 \qquad (1)$$

F_5S–$NS(O)F_2$ ist eine wasserklare Flüssigkeit (Sdp. 31 °C), die mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist. Sie ist demnach viel stabiler gegen Wasser als F_5S–NSF_2, das unter diesen Bedingungen in NSF_3 übergeht[2]. In alkalischer Lösung kann auch F_5S–$NS(O)F_2$ hydrolysiert werden. In Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid ist das $[F_5S$–$NSO_2F]^-$-Ion als Salz abzufangen gemäß

$$F_5S\text{–}NS(O)F_2 + H_2O \xrightarrow[OH^-]{(C_6H_5)_4AsCl} [F_5S\text{–}NSO_2F]^-[As(C_6H_5)_4]^+ + HF \qquad (2)$$

Das Tetraphenylarsoniumsalz kristallisiert aus Methanol in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, *D-3400 Göttingen*, Tammannstr. 4.

b) Reaktion von NSF_2–$N(CH_3)_2$ mit SF_4 und OSF_4. Additionen von SF_4 und OSF_4 sind auch mit solchen Derivaten des $N{\equiv}SF_3$ möglich, die noch die NS-Dreifachbindung enthalten. So erhielten wir kürzlich[3] gemäß

$$N{\equiv}SF_2\text{–}N{=}SF_2 \begin{cases} \xrightarrow[CSF]{+\ SF_4/80\ ^\circ C} F_2S{=}N\text{–}SF_4\text{–}N{=}SF_2 \quad (1) \\ \xrightarrow[CsF]{+\ OSF_4} F_2S{=}N\text{–}SF_4\text{–}NS{=}(O)F_2 \quad (2) \end{cases} \qquad (3)$$

die disubstituierten Abkömmlinge des Schwefelhexafluorids (**1**) und (**2**) als *cis-*, *trans*-Isomere.

Bei der Reaktion von Thiazyldifluorid-dimethylamid $N{\equiv}SF_2$–$N(CH_3)_2$ mit SF_4 und OSF_4 im flüssigen HF konnten die nach Gl. (3) zu erwartenden Additionsprodukte nicht isoliert werden. Sie zerfallen vermutlich bereits unterhalb Raumtemperatur unter Abspaltung von NSF bzw. $NSOF[(NSOF)_3]$ in Pentafluorschwefeldimethylamid F_5S–$N(CH_3)_2$, gemäß

$$N{\equiv}SF_2\text{–}N(CH_3)_2 \begin{cases} \xrightarrow{+\ SF_4/HF} [(CH_3)_2N\text{–}SF_4\text{–}N{=}SF_2] \rightarrow F_5S\text{–}N(CH_3)_2 + NSF \\ \xrightarrow{+\ OSF_4/HF} [(CH_3)_2N\text{–}SF_4\text{–}N{=}SF_2] \rightarrow F_5S\text{–}N(CH_3)_2 + 1/3\ (NSOF)_3 \end{cases} \qquad (4)$$

F_5S–$N(CH_3)_2$ ist eine wasserklare Flüssigkeit (Sdp. + 78 °C).

Experimentelles und Charakterisierung der Verbindungen

F_5S–$NS(O)F_2$: In einem 300 ml fassenden Monelzylinder werden 50 g wasserfreie HF vorgelegt und 53 g (**2**) und 20,6 g (0,2 Mol) (**1**) zukondensiert. Ein großer Überschuß OSF_4 ist erforderlich, um eine möglichst weitgehende Umsetzung des intermediär gebildeten SF_5–NH_2 zu erreichen, das durch seine hohe Flüchtigkeit die Reinigung des Produktes erschwert. Das Reaktionsgefäß wird auf 85 °C aufgeheizt und drei Tage bei dieser Temperatur belassen. Zur Aufarbeitung saugt man nach dem Abkühlen die Reaktionsprodukte über einen mit granuliertem NaF gefüllten Cu-Turm in eine mit fl. Luft gekühlte Falle. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkondensieren (10^{-2} Torr). F_5S–$NS(O)F_2$ findet sich dabei in der auf —120 °C gekühlten Falle und ist bei dieser Temperatur immer noch flüssig. Sdp. 31 °C, Schmp. —131 °C. Ausbeute 34 g (= 76% bez. auf eingesetztes (NSF_3).

NS_2OF_7 (227)

Ber.	N 6,19	S 28,10	F 58,6,
Gef.	N 6,27	S 27,50	F 59,4.

Massenspektrum (*m/e*, rel. Int.):

227 (14) Molekül-Ion M^+, 208 (14) M–F^+, 170 (1, 5) $NOS_2F_4^+$, 127 (100) SF_5^+, 108 (2, 5) SF_4^+, 103 (12)

NSF_3^+, 100 (5) $NSOF_2^+$, 89 (39) SF_3^+, 84 (1, 5) NSF_2^+, 70 (12) SF_2^+, 65 (5) NSF^+, 51 (4) SF^+, 48 (4) SO^+, 46 (8) NS^+.

IR-Spektrum (Gas, cm^{-1}):

1442 st, $\nu_{as}NSO$; 1273 st ν_sNSO; 1260 sh; 915 sst, 879 s, 852 s, 828 s, 808 st, $\nu_{as}SF$, ν_{S-N}; 710 s, 589 m, 567 m, 480 s.

Raman-Spektrum (Gas, cm^{-1}):

1440 s, 914 st, 858 s, 828 st, 807 s, 711 sst, 617 st, 590 s, 504 s, 477 s, 457 st, 412 st, 380 st, 331 sst, 270 sst, 200 s.

$[F_5S{-}NSO_2F]^-[As(C_6H_5)_4]^+$: Man gibt $F_5S{-}NS(O)F_2$ zu einer 15-proz. Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid in Wasser hinzu und setzt so lange 1 N KOH zu, bis ein weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag wird gesammelt und mehrfach aus Methanol/Wasser oder reinem Methanol umkristallisiert. Ausb.: quantitativ.

$C_{24}H_{20}AsF_6NO_2S_2$ (607)

Ber. C47,45 H3,29 As12,35 F18,8 N2,30 S10,5,
Gef. C46,53 H3,27 As11,70 F19,8 N2,16 S 9,3.

IR-Spektrum, als KBr-Preßling (cm^{-1}):

Außer den Banden des $(C_6H_5)_4As^+$-Ions werden folgende Banden beobachtet: 1352 sst $\nu_{as}SO$; 1208 sst ν_sSO; 1112 m ν_{S-N}(?), 920 s, 852 st, 820 sst, 700 m, 600 sst, 561 m.

Kernmagnetische Resonanzspektren

Die ^{19}F-NMR-Spektren von $F_5S{-}NS(O)F_2$ und $[F_5S{-}NSO_2F]^-[As(C_6H_5)_4]^+$ entsprechen bei RT dem Typ AB_4X_2 bzw. AB_4X. Die Multipletts für den AB_4-Teil des Spektrums liegen in dem für SF_5-Derivate erwarteten Bereich. Für (X) beobachtet man in beiden Verbindungen bereits bei RT ein asymmetrisches Pentett mit Dublettstruktur. Bei $SF_5{-}NSF_2$ wird diese Kopplung erst bei Abkühlung auf —60 bis —70 °C erkennbar. Die Spektren wurden an einem Kernresonanzgerät der Firma Bruker, Typ 60 E, vermessen und mit Iterationsprogramm Laokoon Lame (1) mit magnetischer Äquivalenz berechnet. Die gemittelte Abweichung der berechneten von den gemessenen Werten war bei **3** $<0{,}1$ Hz, bei **4** $<0{,}5$ Hz. Es wurden folgende Parameter ermittelt: $SF_5{-}NS(O)F_2$ (70-proz. in $CFCl_3$): δ_A —71,90 ppm, δ_B —83,95 ppm, δ_X —45,42 ppm, $J_{AB} = \pm 155{,}7$ Hz, $J_{AX} = \pm 1{,}1$ Hz, $J_{BX} = \pm 10{,}4$ Hz. $[SF_5{-}N{-}SO_2F]^-$ (ges. Lsg. in CH_3OH, int. $CFCl_3$): δ_A —96,67 ppm, δ_B —81,83 ppm, δ_X —51,59 ppm, $J_{AB} = \pm 157{,}68$ Hz, $J_{AX} = \pm 0{,}9$ Hz, $J_{BX} = \pm 10{,}7$ Hz.

$F_5S{-}N(CH_3)_2$

a) In einem 300 ml fassenden Monelzylinder werden zu 11,0 g $NSF_2N(CH_3)_2$ (0,086 Mol) rd. 30 g HF und rd. 50 g SF_4 zukondensiert. Nach dem Auftauen läßt man das Reaktionsgemisch 24 h stehen. Zur Aufarbeitung saugt man die Reaktionsprodukte über einen mit granuliertem NaF gefüllten Cu-Turm in eine mit fl. Luft gekühlte Falle. Die Reinigung erfolgt durch mehrfaches Umkondensieren im HV (0,01 Torr). **2** findet sich dabei in der auf —60 °C gekühlten Falle. Sdp. 78 °C, Schmp. 85 °C. Ausb. 10,5 g (=71% bez. auf einges. $NSF_2N(CH_3)_2$.

b) Die Reaktionsdurchführung erfolgt in gleicher Weise wie unter a). $F_5S{-}N(CH_3)_2$ kann von mitentstehendem $(NSOF)_3$ leicht destillativ getrennt werden. Ausb. 67% auf einges. Ausgangsmaterial.

$C_2H_6NSF_5$ (171,1)

Ber. C 14,05 H 3,52 N 8,20 S 18,74 F 55,4,
Gef. C 14,20 H 3,51 N 8,28 S 18,7 F 54,4.

Massenspektrum: *m/e* (rel. Intensität) = 171 (100) M^+, 170 (90) $(M{-}H)^+$, 152 (25) $(M{-}F)^+$, 127 (25) SF_5^+, 108 (1) SF_4^+, 89 (50) SF_3^+, 76 (10) $SNC_2H_6^+$, 70 (12) SF_2^+, 64 (2) SO_2^+, 51 (5) SF^+, 44 (50) $NC_2H_6^+$.

IR-Spektrum (Gas, cm^{-1}) (versuchsweise Zuordnung):

3038 m, 2979 sst, 2940 st, 2910 st, 2870 m, 2830 m ν_{CH}; 1470 st $\delta_{as}CH_3$; 1255 m δ_sCH_3; 1228 st $\nu_{as}C{-}N$; 1143 s; 1060 m $\nu_sC{-}N$(?); 964 sst $\nu_{SF_{ax}}$; 875 st, 835 sst $\nu_{SF_4\,äq.}$; 690 st ν_{S-N}(?); 600 st, 592 st, 550 m, 485 s, 442 s.

Raman-Spektrum (fl., cm^{-1}):

3040 s, dp; 2978 s, p; 2940 s, p; 2912 s, dp; 2870 m, p; 2830 m, p; 1460 m; 1260 s; 1200 s; 1152 s; 1055 s; 960 s; 720 s; 680 sst; 590 m; 552 sst; 493 st; 380 st.

^{19}F-NMR-Spektrum (int. $CFCl_3$): AB_4X_6, $\delta_A = -87{,}65$, $\delta_{B4} = -57{,}45$ ppm; $J_{AB} = 151{,}5$ Hz.

^1H-NMR-Spektrum (int. TMS):
$\delta_X = -2{,}9$ ppm; $J_{AX} < 0{,}5$, $J_{BX} = 2{,}2$ Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

[1] A. F. Clifford u. R. E. Zeilenga, Inorg. Chem. **8**, 1789 [1969].
[2] A. F. Clifford u. J. W. Thompson, Inorg. Chem. **5**, 1424 [1966].
[3] R. Höfer u. O. Glemser, Angew. Chem. **85**, 1105 [1973]; Angew. Chem. Intern. Ed. **12**, 1000 [1973].