Über die Darstellung und Struktur von *N*-Dimethylamino-schwefeloxitrifluorid

O. GLEMSEK, S. P. v. HALASZ und U. BIERMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforschg. **23 b**, 1381—1382 [1968]; eingegangen am 18. Juli 1968)

Bei unseren Untersuchungen von Schwefeloxitetrafluorid $F_4S=O$ (1) und seinen Derivaten (l. c. ¹⁻³) setzten wir (1) mit *N*-Dimethyl-trimethylsilylamin $(CH_3)_2N-Si(CH_3)_3$ (2) um. Unter Spaltung der Si-N-Bindung und der Bildung von Trimethylsilylfluorid (4) bildet sich im Autoklaven das gesuchte *N*-Dimethylamino-schwefeloxitrifluorid $(CH_3)_2N-SF_3=O$ (3). Diese Verbindung (3) enthält die bisher unbekannte Gruppierung $-N-SF_3=O$. Die Reaktion läuft mit hoher Ausbeute gemäß:

($R=CH_3$)

Ähnliche Reaktionen von (2) mit Phosphorpentafluorid PF_5 und Schwefeltetrafluorid SF_4 sind in der Literatur berichtet (l. c. ⁴) worden. Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren für (3) machen in Übereinstimmung mit anderen fünffachkoordinierten Verbindungen (l. c. ⁵) eine trigonal bipyramidale Struktur wahrscheinlich. Ein Fluoratom (F_e), die Dimethylaminogruppe und das Sauerstoffatom stehen in der Ebene und zwei Fluoratome (F_a) bilden die Achse:

Experimentelles

Zur Darstellung von (3) werden in einen 200 ml fassenden V-4A-Stahlautoklaven 0,2 Mol (2) gefüllt, dargestellt durch Zutropfen von R_3SiCl zu HNR_2 bei $-30^\circ C$ ohne Lösungsmittel. In den mit flüssiger Luft gekühlten Autoklaven werden im Hochvakuum 0,35 Mol $F_4S=O$, dargestellt aus SF_4 , O_2 und NO_2 nach l. c. ⁶, langsam einkondensiert. Bei zu schnellem Einkondensieren setzt die exotherme Reaktion bereits ein.

Nach langsamem Auftauen (5 h) wird der Autoklav unter Rühren des Inhalts (Magnetstab) für 24 h bei RT stehengelassen. Anschließend werden bei RT umgesetztes $F_4S=O$ und entstandenes R_3SiF bei 50 mm Druck abgezogen; bei 0,4 mm wird (3) als Rohprodukt in eine Falle kondensiert. Nach einer fraktionierten Destillation im Hochvakuum werden 26 g (3) als

eine wasserklare, leicht viskose Flüssigkeit in ca. 87-proz. Ausbeute bez. auf umgesetztes R_2NSiR_3 erhalten.

Charakterisierung

$(CH_3)_2N-SF_3=O$ (3) ist extrem feuchtigkeitsempfindlich und reagiert explosionsartig mit Wasser. In reinem Zustand zersetzt sich (3) allmählich beim Erhitzen über $+100^\circ C$ oder bei RT auch nach einigen Tagen in Quarzgefäßen. Der Schmelzpunkt liegt bei $-21 \pm 1^\circ C$.

Der Dampfdruck wird im Bereich von $+40^\circ$ bis $+85^\circ C$ gemessen ($+40,5^\circ C$ 6 mm; $+52,0^\circ C$ 11 mm; $+74,25^\circ C$ 32 mm; $+84,5^\circ C$ 50 mm) und folgt der Gleichung $\log p[\text{mm}] = \frac{2346}{T} + 8,258$. Der Siedepunkt bei 750 mm wird aus der Dampfdruckkurve mit $+162,8^\circ C$, experimentell mit $+161^\circ C$ unter Zersetzung bestimmt. Die Verdampfungswärme $\Delta H = 10,7$ Kcal/Mol und die Troutonsche Konstante $\Delta S = \sim 24,6$ cal Mol $\cdot$ Grad.

Die Elementaranalyse ergibt folgende Werte:

Ber. C 16,11; F 38,22; H 4,06; N 9,39; S 21,50,
Gef. C 16,22; F 37,8; H 4,15; N 9,55; S 21,54.

Das Massenspektrum zeigt u. a. folgende charakteristischen Bruchstücke (m/e): 149 Molekülonen (0,1%); 148 $C_2H_5NSOF_3^+$ (0,4%); 129 $C_2H_5NSOF_2^+$ (20%); 127 $C_2H_5NSOF_2^+$ (100%); 96 CH_3NSOF^+ (3%); 86 SOF_2^+ (37%); 67 SOF^+ (63%); 48 SO^+ (12%); 46 NS^+ (1,5%); 44 $C_2H_6N^+$ (16%); 43 $C_2H_5N^+$ (87%) und 42 $C_2H_4N^+$ (70%).

Die Banden (cm^{-1}) im Infrarotspektrum vom kapillaren Film zwischen AgCl-Platten werden versuchsweise den charakteristischen Schwingungen zugeordnet: $\nu_{(CH_3)}$ 2960 (st); $\delta_{(CH_3)}$ 1490 (st) und 1470 (st); $\nu_{(S=O)}$ 1296 (sst); für $\nu_{(CN)}$ und $\delta_{(CN)}$ sind möglich 1235 (m), 1052 (st) und 1001 (sst); $\nu_{(SF)}$ 821 (sst) und 709 (sst); weitere Banden liegen bei 688 (sh), 548 (s), 517 (m) und 461 (s). (sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach; sh = Schulter.)

Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren werden mit einem Varian A 56/60 gegen $Si(CH_3)_4$ bzw. CCl_3F als äußeren Standard von einer Lösung von (3) in CH_3CN (1:3 Volumverhältnis) aufgenommen. Bei Meßtemperaturen oberhalb von $0^\circ C$ treten breite, wenig aufgelöste Signale auf, bedingt durch Austauscheffekte der Liganden. Folgende Daten werden bei $-30^\circ C$ erhalten.

Im ¹H-NMR-Spektrum erscheint bei einer chem. Verschiebung von $\delta_H = -2,84$ ppm durch Kopplung der Protonen mit den zwei F_a -Kernen und dem magnetisch nicht äquivalenten F_e -Kern ein Triplett, dessen Linien jeweils in Dubletts aufgespalten sind. Die Kopplungskonstanten betragen $J_{H-F_a} = 4,2$ Hz und $J_{H-F_e} = 2,2$ Hz.

¹ O. GLEMSEK u. S. P. v. HALASZ, Inorg. nuclear Chem. Letters **4**, 191 [1968].

² O. GLEMSEK u. S. P. v. HALASZ, Z. Naturforschg. **23 b**, 743 [1968].

³ O. GLEMSEK, U. BIERMANN u. A. HOFF, Z. Naturforschg. **22 b**, 893 [1967].

⁴ G. C. DEMITRAS u. A. C. MACDIARMID, Inorg. Chem. **6**, 1903 [1967].

⁵ E. L. MUETTERTIES, W. MAHLER, K. J. PACKER u. R. SCHMUTZLER, Inorg. Chem. **3**, 1298 [1964].

⁶ W. C. SMITH u. V. A. ENGELHARDT, J. Amer. chem. Soc. **82**, 3828 [1960].

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt auf Grund der $\text{F}_a\text{--F}_e$ -Kopplung 8 Linien eines erwarteten A_2B -Spektrums, das nach l. c.⁷ ausgewertet wird. Die schwache 9. Kombinationslinie wird nicht beobachtet. Von den 4 Linien im F_a - bzw. A_2 -Teil fallen die zwei Linien zusammen, welche auf der Seite zum F_e - bzw. B-Teil auftreten. Im F_e -Teil sind die 4 Linien getrennt. Die chem. Verschiebungen für die ungestörten Kerne F_a und F_e liegen bei $\delta_{\text{F}_a} = -76,25$ ppm und $\delta_{\text{F}_e} = -66,1$ ppm. Die Dif-

ferenz $\nu_0(\delta_{\text{F}_a} - \delta_{\text{F}_e})$ beträgt 573 Hz. Durch Auswerten der Intensitätsverhältnisse der Linien wird der Quotient $J/\nu_0(\delta_{\text{F}_a} - \delta_{\text{F}_e})$ näherungsweise mit 0,31 bestimmt. Damit liegt die gesuchte Kopplungskonstante $J_{\text{F}_a\text{--F}_e}$ in der Größenordnung von 180 Hz. Eine genauere Angabe ist schwierig, da die genannten Linien im ^{19}F -NMR-Spektrum durch die Kopplung mit den 6 Protonen der Dimethylaminogruppe zu Septupletts aufgespalten werden.

⁷ J. W. EMSLEY, J. FEENEY u. L. H. SUTCLIFFE, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1965, S. 320 ff.

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

Bestimmung der Gleichgewichts-Koeffizienten und Affinitäten von 28 Anionen zum WOFATIT SBK

O. GÜRTLER, G. MÜLLER und H. HOLZAPFEL

Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 23 b, 1382—1383 [1968]; eingegangen am 10. Juni 1968)

In Fortsetzung unserer Untersuchungen¹⁻⁴ über die Trennwirkung der stark basischen Anionenaustauscher WOFATIT SBW und SBK wurden in der vorliegenden Arbeit die Gleichgewichts-Koeffizienten und Affinitäten von 28 Anionen zum WOFATIT SBK im batch-Verfahren bestimmt. Die eingesetzten Anionen-Konzentrationen waren der Austauschkapazität des in der Hydroxidform verwendeten Harzes äquivalent. Für die Einstellung des Austauschgleichgewichtes wurde eine Reaktionszeit von 30 min gewählt, nachdem in Vorversuchen Höchstwerte von 8 bis 10 min gemessen wurden. Nach der Austauschreaktion wurde die Lösung vom Harz abfiltriert und die ausgetauschte Hydroxidionen-Konzentration mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. In einer Mitteilung an anderer Stelle⁴ wurde die Meßmethode genau erörtert. Die ausgetauschte Hydroxidionen-Konzentration erhält man nach folgender Beziehung:

$$[\text{OH}^\ominus] = \frac{(1/R_M) - (1/R_A)}{(1/R_B) - (1/R_A)} \cdot [A^\ominus]. \quad (1)$$

In Gl. (1) bedeuten $1/R_A$ die Leitfähigkeit der reinen Anionenlösung, $1/R_B$ die Leitfähigkeit der reinen NaOH-Lösung, $1/R_M$ die Leitfähigkeit der gemessenen Reaktionslösung und $[A^\ominus]$ die Konzentration der eingesetzten Anionenlösung.

Die Gleichgewichts-Koeffizienten der untersuchten Anionen wurden durch formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (ohne Aktivitäts-Koeffizienten) nach folgender Gleichung ermittelt:

$$\frac{[R-A]^{n_B} \cdot [B]^{n_A}}{[R-B]^{n_A} \cdot [A]^{n_B}} \equiv K_B^A. \quad (2)$$

K_B^A = Gleichgewichtskoeffizient der Reaktion

R = Harz; n = Anionenwertigkeit.

In Tab. 1 sind die gemessenen Leitfähigkeitswerte der entsprechenden Lösungen, die daraus berechneten Hydroxidionen-Konzentrationen, die Anionen-Affinitätswerte und Gleichgewichts-Koeffizienten übersichtlich dargestellt.

Anion	$1/R_B$ [mS]*	$1/R_A$ [mS]	$1/R_M$ [mS]	OH^- [N]	Aff.** [%]	K_B^A
$\text{H}_2\text{PO}_4^\ominus$	6,80	1,80	2,35	0,0055	11,0	0,015
$\text{HCO}_3^\ominus$	6,80	2,55	3,50	0,0112	22,3	0,082
$\text{F}^\ominus$	6,80	3,25	4,35	0,0155	31,0	0,20
$\text{Ac}^\ominus$	6,80	2,30	3,92	0,0180	36,0	0,31
$\text{HPO}_4^{2\ominus}$	6,80	1,80	4,20	0,0240	48,0	0,78
$\text{JO}_3^\ominus$	6,80	2,40	4,55	0,0244	48,9	0,91
$\text{OH}^\ominus$	—	—	—	—	49,0	0,92
$\text{Cl}^\ominus$	6,80	3,30	5,15	0,0264	52,8	1,24
$\text{SO}_4^{2\ominus}$	6,80	3,10	5,10	0,0271	54,1	1,66
$\text{NO}_2^\ominus$	6,80	3,20	5,24	0,0285	57,0	1,76
$\text{CN}^\ominus$	6,75	3,35	5,31	0,0288	57,6	1,85
$\text{MoO}_4^{2\ominus}$	6,80	3,00	5,32	0,0289	57,9	2,60
$\text{CO}_3^{2\ominus}$	6,80	3,00	5,20	0,0289	57,9	2,60
$\text{BrO}_3^\ominus$	6,80	3,30	5,50	0,0314	62,8	2,90
$\text{WO}_4^{2\ominus}$	6,80	3,00	5,39	0,0314	62,8	4,94
$\text{ClO}_3^\ominus$	6,80	3,00	5,40	0,0316	63,0	3,00
$\text{C}_2\text{O}_4^{2\ominus}$	6,80	3,00	5,45	0,0322	64,4	5,65
$\text{Br}^\ominus$	6,80	3,30	5,60	0,0329	65,7	3,65
$\text{SO}_3^{2\ominus}$	6,80	3,30	5,60	0,0329	65,7	6,96
$\text{NO}_3^\ominus$	6,85	3,25	5,60	0,0329	65,8	3,70
$\text{ClO}_4^\ominus$	6,80	2,70	5,50	0,0342	68,3	4,70
$\text{S}^{2\ominus}$	6,80	4,40	6,08	0,0352	70,4	12,92
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$	6,80	3,60	5,86	0,0352	70,4	30,20
$\text{CrO}_4^{2\ominus}$	6,80	3,30	5,93	0,0371	74,2	23,78
$\text{J}^\ominus$	6,80	3,30	5,94	0,0372	74,4	8,44
$\text{SCN}^\ominus$	6,80	3,70	6,15	0,0396	79,2	13,10
$\text{PO}_4^{3\ominus}$	6,85	3,70	6,32	0,0415	83,0	568,20
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$	6,85	3,65	6,85	0,050	100,0	> 10 ⁴

Tab. 1. Zusammenstellung der mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Ergebnisse. * [mS] = milliSiemens; [N] = Normalität. ** Affinität = % Austauschreaktion.

¹ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem. 34, 91 [1966].

² H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem. 35, 113 [1967].

³ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem., im Druck.

⁴ O. GÜRTLER u. H. HOLZAPFEL, Angew. makromolekulare Chem., im Druck.