Darstellung und Reaktionen von S.N-Bis(heptafluorisopropyl)schwefelfluoridimid

Preparation and Reactions of S,N-Bis(heptafluoroisopropyl)sulphurfluoride Imide

Cornelia Lensch* und Oskar Glemser

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 401–403 (1982); eingegangen am 8. Dezember 1981

Sulphur-amide,N-hexafluoroisopropyl,S-[2-chlorine-1,1,1,3,3,3-hexafluoro]isopropyl, Sulphurfluoride-imide,N-heptafluoroisopropyl,S-[2-chlorine-1,1,1,3,3,3-hexafluoro]isopropyl, Sulphur-imide,N-heptafluoroisopropyl,S-dimethoxy

S,N-Bis(heptafluoroisopropyl)sulphurfluorideimide (**1**) is prepared by the reaction of i-$C_3F_7SF_3$ with $(CF_3)_2CNH$ in the presence of CsF. The reaction with $AlCl_3$ leads to two elimination products **4** and **5**. With XeF_2 the sulphur(II) atom in **4** and **5** is oxidized. In **1** the sulphur-bonded fluorine can be substituted by $-OCH_3$ to give i-$C_3F_7NS(i\text{-}C_3F_7)OCH_3$ (**7**).

Durch Reaktion von NSF_3 mit C_3F_6 in Gegenwart von CsF als Katalysator konnte die Titelverbindung i-$C_3F_7NS(F)i\text{-}C_3F_7$ hergestellt werden [1]. Da es sich hierbei um ein Schwefelfluoridimid handelt, sollte es möglich sein, diese Substanz nach der allgemeinen Methode [2] aus R_fSF_3 und einer entsprechenden Stickstoffverbindung darzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Reaktion des Imins $(CF_3)_2CNH$ mit der Perfluoralkylschwefeltrifluorid-Verbindung i-$C_3F_7SF_3$ fällt das Schwefelmonofluoridimid (**1**) an:

$$(CF_3)_2CNH + i\text{-}C_3F_7SF_3 \xrightarrow[-HF]{CsF} i\text{-}C_3F_7N{=}S(F)i\text{-}C_3F_7 \quad (1)$$

1

Bei der Darstellung wird CsF als Katalysator und HF-Fänger benutzt. Neben **1** entstehen zwei weitere Substanzen $(i\text{-}C_3F_7N)_2S$ (**2**) sowie $(i\text{-}C_3F_7)_2SF_2$ (**3**) im Verhältnis 2:1:1 [3–8]. Da in einem Monelzylinder gearbeitet wurde, war es nicht möglich, die Reaktion näher zu verfolgen und den Mechanismus der Bildung der beiden Nebenprodukte zu klären. Im folgenden kann daher nur ein möglicher Reaktionsablauf geschildert werden.

Die nucleophilen Eigenschaften des Stickstoffes sollten durch die Bildung des Anions $\{(CF_3)_2CN^{\ominus}\}$ verstärkt werden.

$$(CF_3)_2C{=}N{-}H + 2\,CsF \rightarrow \{(CF_3)_2CN^{\ominus}\}Cs^+ + \{HF_2^{\ominus}\}Cs^+$$

Dadurch ist ein leichter Angriff am Schwefelatom möglich. Die thermodynamisch begünstigte Bildung von $\{HF_2^{\ominus}\}$ trägt dazu bei, daß der folgende Reaktionsschritt abläuft.

$$\{(CF_3)_2CN^{\ominus}\} + R_fSF_3 \xrightarrow[\{-HF_2^{\ominus}\}]{HF} \{(CF_3)_2CNS(R_f)F_2\}$$

Anschließende Wanderung eines Fluoratoms führt zum gewünschten Produkt **1**.

Die Bildung von **2** ließe sich durch einen nucleophilen Angriff eines weiteren Moleküls $(CF_3)_2CNH$ auf das gebildete Produkt **1** erklären. Da nach diesem Schema eine i-C_3F_7-Gruppe abgespalten wird, könnte das Entstehen der Verbindung **3** durch Substitution eines schwefelgebundenen Fluoratoms in i-$C_3F_7SF_3$ durch die Perfluoralkylgruppe plausibel gemacht werden.

Die Chlorierung von **1** mit PCl_5, wie sie in der Literatur für ähnliche Verbindungstypen [2] beschrieben ist, gelingt nicht.

Dagegen erhält man bei der Umsetzung mit $AlCl_3$ zwei Eliminierungsprodukte:

$$\mathbf{1} \xrightarrow[\text{R.T., 16 h}]{+AlCl_3} (CF_3)_2C{=}N{-}S{-}i\text{-}C_3F_7\,[9] \quad (2a)$$

4

$$\mathbf{1} \xrightarrow[\text{R.T., 4 d}]{+AlCl_3} (CF_3)_2C{=}N{-}S{-}C(Cl)(CF_3)_2 \quad (2b)$$

5

* Sonderdruckanforderungen an C. Lensch

0340–5087/82/0400–0401/$ 01.00/0

Bei der Reaktion dieser Produkte mit XeF_2 wird der zweiwertige Schwefel aufoxidiert, und entsprechende fluorierte Verbindungen werden erhalten:

$$4 + XeF_2 \xrightarrow{BF_3} \mathbf{1} \qquad (3a)$$

$$5 + XeF_2 \xrightarrow{BF_3} \underset{\mathbf{6}}{i\text{-}C_3F_7NS(F)C(Cl)(CF_3)_2} \qquad (3b)$$

Läßt man **1** mit $NaOCH_3$ [10] reagieren, so sollte das schwefelgebundene Fluoratom substituiert werden.

$$\mathbf{1} \xrightarrow{+NaOCH_3} \underset{\mathbf{7}}{i\text{-}C_3F_7NS(OCH_3)i\text{-}C_3F_7} + \underset{\mathbf{8}}{i\text{-}C_3F_7NS(OCH_3)_2} \qquad (4)$$

Es bildet sich sowohl das mono- als auch das disubstituierte Produkt. Bei einem großen Überschuß an Natriumalkoholat erhält man nur die Verbindung **8**.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen $(CF_3)_2CNH$ [11] und $i\text{-}C_3F_7SF_3$ [6] wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt.

Die Aufnahme der ^{19}F- und ^1H-KMR-Spektren ($CFCl_3$ bzw. TMS int. Stand.) erfolgte an einem Bruker E-60-, der Massenspektren an einem Atlas CH_5-, der IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer 320- bzw. 180-Gerät. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

$i\text{-}C_3F_7NS(F)i\text{-}C_3F_7$ (**1**)

20 g CsF, 18,7 g (0,072 mol) $i\text{-}C_3F_7SF_3$ und 11 g (0,066 mol) $(CF_3)_2CNH$ werden in einem 150-ml-Monelzylinder 60 h auf 70 °C erwärmt. Bei der fraktionierten Kondensation bei 10^{-2} Torr bleiben 9,5 g eines Produktgemisches aus **1**, **2** und **3** im Verhältnis 2:1:1 in der —40 °C-Falle. Anschließende Trennung im GC (SE 30, 30 °C) ergibt 4,8 g **1** (Ausb. 18%; Sdp. 97,5 °C/760 Torr), 2,1 g **2** und 2,1 g **3**.

$C_6F_{15}NS$ (403,11)

Ber. C 17,88 F 70,69 N 3,47 S 7,95,
Gef. C 17,74 F 70,40 N 3,57 S 8,02.

IR (Gas): 1350 s (Sch), 1300 sst, 1265 sst, 1230 st, 1195 st, 1147 m, 1102 st, 1036 m, 994 sst, 950 m, 759 s, 730 st, 704 m, 683 st, 604 ss, 558 ss, 540 ss, 455 Sch, 430 m.

MS (E.I.; Bruchstücke höchster Masse, Basispeak): 384 $(M-F)^+$ (13,6), 365 $(M-2F)^+$ (0,9), 334 $(M-CF_3)^+$ (10), 234 $(M-C_3F_7)^+$ (100).

KMR: δ_{SCF} —166,9, δ_{NCF} —146,7, δ_{CF_3} ($i\text{-}C_3F_7N$) —81,0, δ_{CF_3} ($i\text{-}C_3F_7S$) —69,8, δ_{SF} —1,3 ppm, $^3J_{SCF-SF}$ 9,6, $^3J_{SCF-CF_3}$ 6,5, $^3J_{NCF-CF_3}$ 4,5, $^4J_{NCF-SF}$ 4,5 Hz.

$(CF_3)_2CNSC(Cl)(CF_3)_2$ (**5**)

5 g $AlCl_3$ und 7 g (0,017 mol) **1** werden in einer 100-ml-Steckfalle mehrere Tage bei R.T. gerührt. Bei der fraktionierten Kondensation bei 10^{-2} Torr verbleiben in der —50 °C-Falle 3 g **5** (Ausb. 45%); Sdp. 115 °C/760 Torr.

$C_6ClF_{12}NS$ (381,57)

Ber. C 18,89 F 59,75 N 3,67 S 8,40 Cl 9,29,
Gef. C 18,74 F 58,80 N 3,71 S 8,39 Cl 9,91.

IR (Gas): 1653 s, 1638 s, 1340 st (Sch), 1335 st, 1305 st (Sch), 1295 st (Sch), 1250 sst, 1197 sst, 982 st, 958 st, 935 st, 890 st, 818 m, 738 st, 717 st, 703 st, 601 s, 559 ss (Sch), 545 ss (Sch), 534 s, 495 ss, 408 m.

MS (E.I.): 381 M^+ (23), 362 $(M-F)^+$ (6,7), 346 $(M-Cl)^+$ (2,7), 312 $(M-CF_3)^+$ (0,7), 196 $C_3F_6NS^+$? (100).

KMR: $\delta_{(CF_3)_2CCl}$ —70,2, δ_{CF_3} —69,1, δ_{CF_3} —67,5 ppm, $^4J_{CF_3-CF_3}$ 6,2 Hz.

$i\text{-}C_3F_7NS(F)C(Cl)(CF_3)_2$ (**6**)

Zu 4 g XeF_2 werden 2 g (0,0052 mol) **5** zugetropft, BF_3 als Katalysator zugegeben und 16 h gerührt. 2,2 g **6** (Ausb. 100%) werden durch fraktionierte Kondensation bei 10^{-2} Torr in der —40 °C-Falle abgefangen; Sdp. 123 °C/760 Torr.

$C_6ClF_{14}NS$ (419,57)

IR (Gas): 1959 m, 1946 m, 1929 m, 1900 s, 1807 ss, 1507 ss, 1460 ss, 1450 ss, 1414 ss, 1340 s, 1315 s (Sch), 1284 sst, 1254 st, 1220 st, 1120 m, 1116 m, 1108 m, 1060 s (Sch), 1038 sst, 1032 sst, 970 m, 945 m, 774 s, 755 ss, 715 ss.

MS (E.I): 384 $(M-Cl)^+$ (0,5), 381 $(M-2F)^+$ (5,1), 362 $(M-3F)^+$ (1,5), 79 CF_3^+ (100).

KMR: δ_{CF} —144,2, δ_{SF} 8,8, $\delta_{CF_3}(C_3F_7N)$ —80,8, δ_{CF_3} —66,2, δ_{CF_3} —65,4 ppm, $^4J_{CF-SF}$ 4,5, $^3J_{CF_3-CF}$ 4,5 Hz.

$i\text{-}C_3F_7NS(i\text{-}C_3F_7)OCH_3$ (**7**) *und*
$i\text{-}C_3F_7NS(OCH_3)_2$ (**8**)

Zu 0,54 g (0,01 mol) $NaOCH_3$ in Ether läßt man 4 g (0,01 mol) **1** in Ether zutropfen und bei R.T. mehrere Stunden rühren. NaF wird abfiltriert und das Filtrat bei 10^{-2} Torr fraktioniert kondensiert. In der —30 °C-Falle verbleibt ein Gemisch (1,8 g) von **7** und **8** im Verhältnis 3:1, was nicht mehr getrennt werden konnte.

KMR von **7**: $\delta_{CF_3}(C_3F_7N)$ —81,2, $\delta_{CF_3}(C_3F_7S)$ —70,3, δ_{SCF} —167,2, δ_{NCF} —142,3, δ_{OCH_3} 3,66 ppm, $^3J_{CF-CF_3}(C_3F_7N)$ 5,3, $^3J_{CF-CF_3}(C_3F_7S)$ 7,5 Hz.

KMR von **8**: δ_{CF_3} —81,3, δ_{CF} —134,4, δ_{OCH_3} 3,87 ppm, $^3J_{CF-CF_3}$ 5,3 Hz.

MS (E.I.) vom Gemisch: 396 $(7\text{-}F)^+$, 384 $(7\text{-}OCH_3)^+$, 277 $(8)^+$, 258 $(8\text{-}F)^+$.

[1] A. F. Clifford und J. S. Harman, J. Chem. Soc. **1972,** 575.
[2] I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, Z. Naturforsch. **33b,** 1417 (1978).
[3] R. F. Swindell und J. M. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. **94,** 5713 (1972).
[4] R. F. Swindell, D. P. Babb, T. J. Quelette und J. M. Shreeve, Inorg. Chem. **11,** 242 (1972).
[5] R. F. Swindell und J. M. Shreeve, Chem. Commun. **1971,** 1272.
[6] R. M. Rosenberg und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **1,** 756 (1962).
[7] D. T. Sauer und J. M. Shreeve, J. Fluorine Chem. **1,** 1 (1971).
[8] T. Abe und J. M. Shreeve, J. Fluordine Chem. **3,** 17 (1973/74).
[9] W. Bludßus, R. Mews, O. Glemser und G. G. Alange, Isr. Journ. Chem. **17,** 137 (1978).
[10] R. Mews und O. Glemser, Inorg. Chem. **11,** 2521 (1972).
[11] W. J. Middleton und C. G. Krespan, J. Org. Chem. **30,** 1398 (1965).