

mit einer Verdampfungswärme von 8,7 kcal/mol und einer Troutonkonstante von 22,9; K_p (extrap.) = 108 °C. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und das Massenspektrum bewiesen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (2) zeigt vier Triplets gleicher Intensität.

Signal	Lage (Hz)	chem. Verschiebung [a]	Kopplungskonst.
A	+3207	$\delta_{\text{SF}} = -57,1$ ppm	$J_{\text{P-F(S)}} = 28$ Hz
B	+3235		
C	-4457	$\delta_{\text{PF}} = +69,9$ ppm	$J_{\text{PF}} = 1026$ Hz
D	-3431		$J_{\text{FF}} = 4,5$ Hz

[a] Bezogen auf CCl_3F als äußeren Standard bei 30 °C.

Das IR-Spektrum wurde in der Gasphase aufgenommen: 1392 sst $\nu(\text{PO})$, 1352 sst $\nu(\text{SN})$, 957 st $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$, 920 st $\nu_{\text{s}}(\text{PF})$, 798 st $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$, 731 st $\nu_{\text{s}}(\text{SF})$, 696 m $\nu(\text{PN})$ cm^{-1} [3]. Schwache Absorptionen bei 630, 566, 529, 488 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Wegen der Abhängigkeit der PO- und PF-Bindekräfte von der Summe der Elektronegativitäten der Halogene bei Phosphorylhalogeniden läßt sich aus den IR-Daten die Elektronegativität der NSF_2 -Gruppe bestimmen. Nach der Gleichung [4]

$$\nu(\text{PO}) = 31,3 \sum x_i + 1039$$

erhält man für die Elektronegativität $x_{\text{NSF}_2} = 3,3$. Trägt man die durchschnittliche PF-Frequenz der Phosphorylhalogenide gegen die Summe der Elektronegativitäten auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit, aus der sich die Elektronegativität der NSF_2 -Gruppe gleichfalls zu 3,3 ergibt.

Die Verbindung (4) ist eine wasserklare Flüssigkeit, $K_p = 72$ °C, $F_p = -70$ °C, und erwartungsgemäß stabiler als das N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und ^{19}F -NMR-Spektren charakterisiert.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei $m/e = 183$ die typischen Bruchstücke $\text{M} - \text{F}$ (164), FSO_2N (97), SOF_2 (86), FSO_2 (83), FSO (67), SF (51) und SO (48) auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -45,4 und ein Triplett bei -60,1 gegen CCl_3F als äußeren Standard. Die Kopplungskonstante ist $J_{\text{FF}} = 8$ Hz.

Das IR-Spektrum (gasf.) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1475, 1450, 1245, 888, 821, 740, 716 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

Eingegangen am 21. Juni 1967 [Z 547]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. P. R. Heinze, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen 34 Göttingen, Hospitalstr. 8-9

[1] E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1729 (1962).

[2] Vgl. O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).

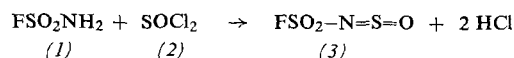
[3] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.

[4] A. Müller, E. Niecke u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 350, 252 (1967).

Darstellung von N -(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid und N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid [1]

Von H. W. Roesky[*]

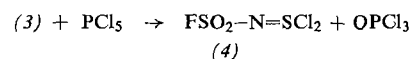
Sulfonylfluoridamid (1), durch Hydrolyse von Sulfonylfluoridisocyanat [2] mit konzentrierter Ameisensäure hergestellt, reagiert mit Thionylchlorid (2) zu N -(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid (3).



Zu 0,5 mol (1) gibt man 0,75 mol (2) und erhitzt 48 Std. unter Rückfluß und Rühren. Anschließend destilliert man im Ölpumpenvakuum. (3) sammelt sich in einer Kältefalle (-10 °C; Eis/Kochsalz) und wird erneut fraktioniert. Ausbeute: 42 g (57%), $K_p = 20$ °C/0,4 Torr; 32 °C/15 Torr. Bei höheren Drucken tritt teilweise Zersetzung ein.

Die Verbindung (3) ist eine gelbliche Flüssigkeit, die mit Wasser bei Raumtemperatur explosionsartig reagiert. Bei -20 °C reagiert (3) mit Wasser unter Rückbildung von (1) und Schwefeldioxid. Das Massenspektrum von (3) enthält neben dem Molekülion bei $m/e = 145$ die folgenden Bruchstücke: FSO_2 (83), SO_2 (64), SO (48), NS (46). Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich Absorptionen bei 1435, 1260, 1210, 1125, 830, 700, 628, 615, 595, 538, 482, 460 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1435, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, $\nu(\text{SO})$, $\nu(\text{N=S})$, 1260, 1210, 1125; $\nu(\text{SF})$ 830, $\nu(\text{SN})$ 700 und Deformationsschwingungen.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert (3) zum N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid (4).



Zu überschüssigem PCl_5 läßt man unter Rühren und Einleiten von trockenem Stickstoff (3) so zutropfen (Molverhältnis 1,2:1), daß die Temperatur im Kolben nicht über 50 °C steigt. Anschließend filtriert man unter Stickstoff vom überschüssigen PCl_5 ab und fraktioniert im Vakuum. Ausbeute: 70%, $K_p = 45$ °C/0,4 Torr.

Die Verbindung (4) kann auch – allerdings in nicht ganz reiner Form – aus (1) mit Schwefeldichlorid hergestellt werden.

Das IR-Spektrum von (4) zeigt folgende Absorptionen: 1425, 1210, 1125, 805, 712, 582, 537, 480, 442 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise folgenden Valenzschwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1425, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, $\nu(\text{N=S})$ 1210, 1125, $\nu(\text{SF})$ 805, $\nu(\text{SN})$ 712 und $\nu(\text{SCl})$ und Deformationsschwingungen. Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülion bei $m/e = 199$ und 201 (Isotopenverhältnis) eine Vielzahl von Bruchstücken.

N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid (4) ist eine farblose Flüssigkeit, die von Wasser sofort hydrolysiert wird. Sie reagiert mit V2A-Stahl bei Raumtemperatur unter Zersetzung.

	^{19}F -NMR [a]		^1H -NMR [a]	
	δ_{F} (ppm)	Multiplizität	δ_{H} (ppm)	$J_{\text{F-H}}$ (Hz)
FSO_2NH_2 (1) [3]	-57,0	Triplett	6,1	6
$\text{FSO}_2\text{N=S=O}$ (3)	-59,2	Singulett	—	—
$\text{FSO}_2\text{N=SCl}_2$ (4)	-61,4	Singulett	—	—

[a] Als äußerer Standard diente CCl_3F bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Eingegangen am 15. Juni 1967 [Z 550]

[*] Dr. H. W. Roesky, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität 34 Göttingen, Hospitalstr. 8-9

[1] IV. Mitteilung über Stickstoff-Schwefel-Verbindungen. – III. Mitteilung: H. W. Roesky u. A. Hoff, Chem. Ber., im Druck. – II. Mitteilung: O. Glemser, H. W. Roesky, P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).

[2] Den Farbwerken Hoechst danke ich für die Überlassung von Sulfonylchloridisocyanat.

[3] H. Jonas u. D. Voigt, Angew. Chem. 70, 572 (1958).