

Der kurze Na—N-Abstand und der überlange Na—O(4)-Abstand in Natrium-Metharbitol legen nahe, daß die Na—N-Wechselwirkung nicht eine Folge der starren intramolekularen Gruppierung N(3)—C(4)=O(4) ist, wobei die Koordination eigentlich durch O(4) erfolgt, sondern daß die Elektronegativität des deprotonierten Stickstoff-Atoms der der Sauerstoff-Atome nicht nachsteht.

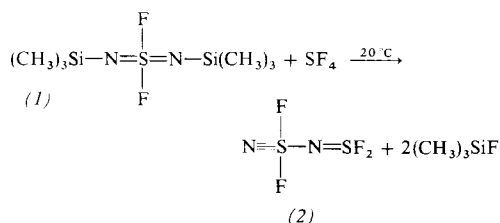
Natrium-Metharbitol kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ mit $a=12.670$, $b=10.796$, $c=7.802$ Å, $Z=4$ und $d_m=1.369$ g/cm³. 962 Röntgen-Reflexe wurden auf einem automatischen Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung konvergierte bei $R=0.023$ mit Standardabweichungen von 0.002 Å für die angegebenen Bindungslängen.

Eingegangen am 4. Juni 1971 [Z 499]

N-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimiddifluorid

Von Oskar Glemser und Rainer Höfer^[*]

Das bei der Reaktion von Schwefelnitridtrifluorid NSF₃ mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid LiN[Si(CH₃)₃]₂ entstehende Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid (1) reagiert mit Schwefeltetrafluorid im Autoklaven zu N-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimiddifluorid (2) nach



(2) ist die erste Schwefel-Stickstoff-Verbindung mit einer SN-Einfach-, -Doppel- und -Dreifachbindung im Molekül. Sie zersetzt sich schon bei Raumtemperatur und reagiert mit Wasser sehr heftig. Die Zusammensetzung von (2) ist durch Elementaranalyse, die Struktur durch NMR-, IR- und Raman-Spektren gesichert.

¹⁹F-NMR (ext. CFCl₃): $\delta(-\text{N}=\text{SF}_2) = -37.2$ ppm (Triplett); $\delta(\text{N}=\text{SF}_2-) = -101.5$ ppm (Triplett) bei -25°C ; $^4J_{\text{FF}} = 4.2$ Hz. IR (cm⁻¹): 1470 st ($\nu_{\text{S}=\text{N}}$), 1222 sst ($\nu_{\text{S}=\text{N}}$), 1085 s, 1008 s, 868 m, 815 m, 779 sst, 659 m, 587 s, 445 s, 414 m. Raman (cm⁻¹): 1475 p ($\nu_{\text{S}=\text{N}}$), 1203 p ($\nu_{\text{S}=\text{N}}$), 1043 dp, 829 p, 726 dp, 662 p, 590 p, 414 p, 381 dp, 273 dp. Massenspektrum (rel. Intensität): Molekül-Ion NSF₂—NSF₂⁺ (90), NSF₂NSF⁺ (2), NSF₂NS⁺ (3), NSF₂⁺ (50), SF₂⁺ (100), NSF⁺ (30), SF⁺ (70), NS⁺ (92).

Zwei schwache Signale (Quintett und Triplett) im ¹⁹F-NMR-Spektrum und zusätzliche Fragmente im Massenspektrum (SF₄—NSF₂⁺, SE₂—NSF₂⁺ und SF₃⁺) lassen auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen, die wahrscheinlich als F₂S=N—SF₄—N=SF₂ zu formulieren ist; sie liegt zu $\approx 1\%$ im Reaktionsgemisch vor.

Arbeitsvorschrift

Zu 16.1 g (0.066 mol) (1) werden im Autoklaven 18.0 g (0.167 mol) SF₄ vorsichtig zukondensiert (flüss. Luft). Nach

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. R. Höfer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

dem Auftauen wird das Reaktionsgemisch 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Hochvakuum fraktionierend destilliert. Ausbeute: 6 g (56%) (2).

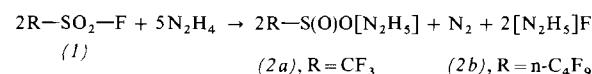
Eingegangen am 24. Juni 1971 [Z 500]

[1] O. Glemser u. J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 309 (1970).

Perfluoralkansulfinsäuren

Von Herbert W. Roesky^[*]

Freie Perfluoralkansulfinsäuren sind bisher nicht isoliert worden. Wir haben jetzt gefunden, daß Perfluoralkansulfonylfluoride (1) durch Hydrazin reduziert werden und daß dabei Hydrazinium-Salze (2) entstehen, die Schwefel der Oxidationszahl +4 enthalten (vgl.^[1]).



Die Verbindungen (2) sind in Diäthyläther löslich und lassen sich so von Hydraziniumfluorid trennen. Aus ihnen kann man mit konzentrierter Schwefelsäure im Überschuß die entsprechenden Perfluoralkansulfinsäuren freisetzen. Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren zeigen z. B. für CF₃S(O)OH: $\delta_{\text{H}} = -11.0$ ppm (Singulett; externer Standard (CH₃)₄Si), $\delta_{\text{F}} = 78.0$ ppm (Singulett; externer Standard CFCl₃). Der markanteste Unterschied zu den schon länger bekannten Perfluoralkansulfonsäuren^[1] geht aus den IR-Spektren hervor: Erwartungsgemäß beobachtet man bei einem Spektrenvergleich für die Sulfinsäuren keine asymmetrische (S=O)-Valenzschwingung^[2]. Für CF₃S(O)OH findet man Banden bei 2900 sst, 2450 st, 1700 s, 1185 sst mit Sch 1160, 1095 sst, 850 st, 750 s, 635 s, 587 m, 480 m, 440 st cm⁻¹. Die Perfluoralkansulfinsäuren konnten weiterhin durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen (CF₃S(O)OH: Kp = 26–28°C/0.1 Torr) und mit Glas nicht reagieren.

Darstellung von n-C₄F₉S(O)OH

In einen Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit aufgesetztem Trockenrohr) gibt man 1400 ml Diäthyläther und 22 g wasserfreies Hydrazin. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 60 g n-C₄F₉SO₂F^[3,4] zugetropft. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weißer Niederschlag. Die ätherische Phase wird davon abgetrennt und im Vakuum eingengt. Es bleiben 12 g (2b) zurück.

Zu 10 g (2b) gibt man 30 ml konzentrierte Schwefelsäure und destilliert die entstehende Sulfinsäure im Ölpumpenvakuum (Sumpftemperatur 60°C): Kp = 40–42°C bei 0.05 Torr; Ausbeute: 7.5 g.

Eingegangen am 1. Juni 1971 [Z 497]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] R. N. Haszeldine u. J. M. Kidd, J. Chem. Soc. 1954, 4228; 1955, 2901; T. Gramstad u. R. N. Haszeldine, ibid. 1957, 2640; J. Burdon, J. Farazmand, M. Stacey u. J. C. Tatlow, ibid. 1957, 2574; R. M. Scribner, J. Org. Chem. 31, 3671 (1966).

[2] D. T. Sauer u. J. M. Shreeve, Inorg. Chem. 10, 358 (1971).

[3] V. Beyl, H. Niederprüm u. P. Voss, Liebigs Ann. Chem. 731, 58 (1970).

[4] H. W. Roesky, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 6, 807 (1970).