

Der kurze Na—N-Abstand und der überlange Na—O(4)-Abstand in Natrium-Metharbital 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 Sauerstoff-Atome nicht nachsteht.

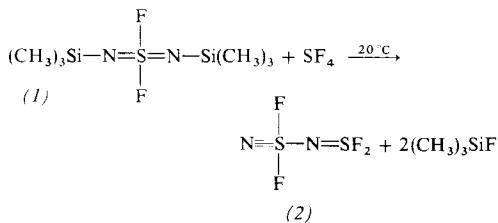
Natrium-Metharbital kristallisiert in der orthorhomischen Raumgruppe Pna₂₁ mit $a=12.670$, $b=10.796$, $c=7.802 \text{ \AA}$, $Z=4$ und $d_m=1.369 \text{ g/cm}^3$. 962 Röntgen-Reflexe wurden auf einem automatischen Diffraktometer gemessen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung konvergierte bei $R=0.023$ mit Standardabweichungen von 0.002 \AA 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 NSF_3 mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 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. CFCl_3): $\delta(-\text{N}=\text{SF}_2) = -37.2 \text{ ppm}$ (Tripllett); $\delta(\text{N}=\text{SF}_2^-) = -101.5 \text{ ppm}$ (Triplett) bei -25°C ; ${}^4J_{\text{FF}} = 4.2 \text{ Hz}$. 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 $\text{NSF}_2-\text{NSF}_2^+$ (90), NSF_2NSF^+ (2), NSF_2NS^+ (3), NSF_2^+ (50), SF_2^+ (100), NSF^+ (30), SF^+ (70), NS^+ (92).

Zwei schwache Signale (Quintett und Triplett) im ¹⁹F-NMR-Spektrum und zusätzliche Fragmente im Massenspektrum ($\text{SF}_4-\text{NSF}_2^+$, $\text{SE}_2-\text{NSF}_2^+$ und SF_3^+) lassen auf die Existenz einer weiteren Verbindung schließen, die wahrscheinlich als $\text{F}_2\text{S}=\text{N}-\text{SF}_4-\text{N}=\text{SF}_2$ 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) SF_4 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).

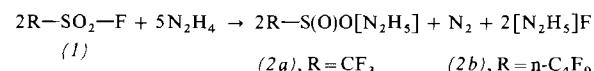
Eingegangen am 24. Juni 1971 [Z 500]

[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.^[11]).



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 $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$: $\delta_{\text{H}} = -11.0 \text{ ppm}$ (Singulett; externer Standard $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$), $\delta_{\text{F}} = 78.0 \text{ ppm}$ (Singulett; externer Standard CFCl_3). Der markanteste Unterschied zu den schon länger bekannten Perfluoralkansulfonsäuren^[11] geht aus den IR-Spektren hervor: Erwartungsgemäß beobachtet man bei einem Spektrenvergleich für die Sulfinsäuren keine asymmetrische ($\text{S}=\text{O}$)-Valenzschwingung^[21]. Für $\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$ 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 könnten weiterhin durch Elementaranalyse charakterisiert werden. Sie sind wasserklare Flüssigkeiten, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lassen ($\text{CF}_3\text{S}(\text{O})\text{OH}$: $K_p = 26-28^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$) und mit Glas nicht reagieren.

Darstellung von $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{S}(\text{O})\text{OH}$

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 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$ ^[3,4] zugetropft. Es bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weißer Niederschlag. Die ätherische Phase wird davon abgetrennt und im Vakuum eingeengt. Es bleiben 12 g (2b) zurück.

Zu 10 g (2b) gibt man 30 ml konzentrierte Schwefelsäure und destilliert die entstehende Sulfinsäure im Ölumpenvakuum (Sumpftemperatur 60°C): $K_p = 40-42^\circ\text{C}$ 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).