

# Bis(amido)schwefeltetrafluoride<sup>[\*\*]</sup>

Von Rainer Höfer und Oskar Glemser<sup>[\*]</sup>

Durch Addition von Schwefeltetrafluorid an die SN-Dreifachbindung der Nitridodifluorschwefelamide  $\text{N}=\text{SF}_2$ — $\text{NSF}_2$  (1) und  $\text{N}=\text{SF}_2$ — $\text{NSOF}_2$  (4) entstehen disubstituierte Derivate des Schwefelhexafluorids  $\text{F}_2\text{SN}—\text{SF}_4$ — $\text{NSF}_2$  (2) bzw.  $\text{F}_2\text{SN}—\text{SF}_4$ — $\text{NSOF}_2$  (5), die als *cis-trans*-Isomere (Abb. 1) im Reaktionsgemisch vorliegen.

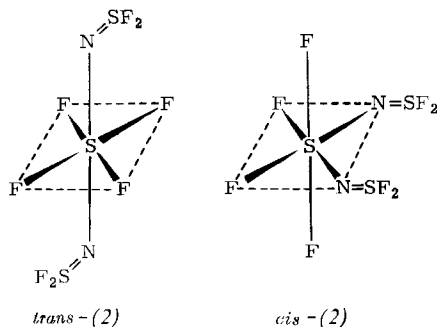
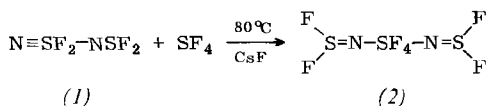
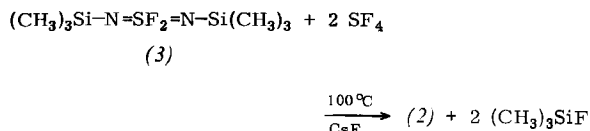


Abb. 1. Struktur der *cis-trans*-Isomere von Bis(*N*-difluorochelamido)schwefeltetrafluorid (2).

So wird Bis(*N*-difluorochelamido)schwefeltetrafluorid (2) durch Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit *N*-(Nitridodifluorschwefel)schwefelimididfluorid<sup>[1]</sup> (1) nach



oder mit Bis(*N*-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid<sup>[2]</sup> (3) nach



erhalten. (2) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur in wenigen Tagen zu einem zähen, schwarzbraunen Produkt polymerisiert, bei Trockeneiskühlung in Quarzgefäßen jedoch über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden kann. Sowohl die Verbindung selbst als auch das Polymere sind äußerst hydrolyseempfindlich; Reaktion mit Wasser führt zu explosionsartiger Zersetzung. Die Zusammensetzung von (2) ist durch vollständige Elementaranalyse, die Struktur durch NMR- und IR-Spektren gesichert.

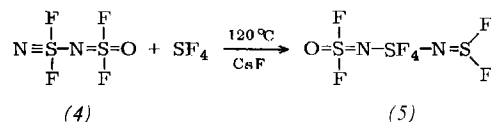
IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1260 sst ( $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ ); 835 sst, 805 sst, 736 sst, 684 st ( $\nu_{\text{S}}\text{SF}$ ,  $\nu_{\text{as}}\text{SF}$ ); 655 m, 584 st, 578 st, 480 m, 470 Sch, 438 s, 392 m.  $^{19}\text{F}$ -NMR (ext.  $\text{CFCl}_3$ ): Die Auswertung des Spektrums ist durch das Vorliegen eines Gemisches der geometrischen Isomeren (*cis*: *trans* = 25:75) erschwert. *trans*-(2) zeigt ein Spektrum 1. Ordnung:  $\delta\text{SF}_4 = -111.06$  (Quintett),  $\delta\text{NSF}_2 = -55.73$  ppm (Quintett);  $^4J_{\text{FF}} = 14.7$ . *cis*-(2) liefert ein Spektrum höherer Ordnung des Typs

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_2\text{X}'_2$ , dessen Analyse noch nicht abgeschlossen ist<sup>[3]</sup>; vorläufige Daten:  $\delta\text{SF}_4(\text{BB}') = -100$  bis  $-105$ ,  $\delta\text{NSF}_2(\text{XX}') = -54.0$  ppm;  $J_{\text{AB}}, J_{\text{AB}'}, J_{\text{AB}'}, J_{\text{BB}'}, J_{\text{AX}}, J_{\text{AX}'}, J_{\text{BX}}, J_{\text{BX}'}, J_{\text{BX}}, J_{\text{BX}'} \approx 1$  Hz. Massenspektrum:  $m/e$  (rel. Intensität) = 276  $\text{M}^+$  (0), 257 ( $\text{M}-\text{F}$ )<sup>+</sup> (13), 238 ( $\text{M}-\text{F}_2$ )<sup>+</sup> (1), 219 ( $\text{M}-\text{F}_3$ )<sup>+</sup> (1), 200 ( $\text{M}-\text{F}_4$ )<sup>+</sup> (0.5), 168 ( $\text{NSF}_2$ )<sub>2</sub><sup>+</sup> (1), 154  $\text{SF}_2\text{NSF}_2^+ (15), 135  $\text{SFNSF}_2^+ (3), 108  $\text{SF}_4^+$  (3), 89  $\text{SF}_3^+$  (100), 84  $\text{NSF}_2^+$  (90), 70  $\text{SF}_2^+$  (100), 65  $\text{NSF}^+$  (38), 51  $\text{SF}^+$  (40), 46  $\text{NS}^+$  (100). Mol.-Gew.: ber. 276.1, gef. 274, 276 (Regnault).$$

Analog zur erstgenannten Synthese von (2) bildet sich das an *N* und *N'* verschieden substituierte Bis(amido)schwefeltetrafluorid (5) bei der Umsetzung von  $\text{SF}_4$  mit *N*-(Nitridodifluorschwefel)schwefelimididfluorid<sup>[4]</sup> (4).



(5), eine farblose Flüssigkeit, ist erheblich stabiler als (2) und bei Raumtemperatur in Glasgefäßen tagelang ohne Zersetzung haltbar. Die Zusammensetzung ist ebenfalls durch Elementaranalyse, die Struktur durch IR- und NMR-Spektren gesichert.

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1420 sst ( $\nu_{\text{as}}\text{NSO}$ ); 1296 st ( $\nu_{\text{S}=\text{N}}$ ); 1240 sst ( $\nu_{\text{S}}\text{NSO}$ ); 860 sst br, 820 Sch, 765 sst, 732 st, 685 st ( $\nu_{\text{as}}\text{SF}$ ); 580 st, 570 st, 490 ss, 468 ss, 457 s, 393 ss (Deformationsschwingungen).  $^{19}\text{F}$ -NMR (ext.  $\text{CFCl}_3$ ): Für *trans*-(5) entspricht das Spektrum 1. Ordnung dem Typ  $\text{A}_4\text{K}_2\text{X}_2$ . Die  $\text{NSF}_2$ -Gruppe ist leicht im Übersichtsspektrum zu identifizieren; das Signal der  $\text{NS(O)F}_2$ -Gruppe hingegen überlagert sich mit den Signalen des *cis*-Isomers:  $\delta\text{NS(O)F}_2(\text{K}) = -45.6$ ,  $\delta\text{NSF}_2(\text{X}) = -53.5$ ,  $\delta\text{SF}_4(\text{A}) = -112.0$  ppm;  $J_{\text{AK}} = 14.3$ ,  $J_{\text{AX}} = 10.5$ ,  $J_{\text{KX}} < 0.5$  Hz. Vorläufige Daten für *cis*-(5) ( $\text{A}_2\text{BCK}_2\text{X}_2$ ):  $\delta\text{SF}_4(\text{A}) = -102$  bis  $-105$ ,  $\delta\text{SF}_4(\text{B})$  und  $\delta\text{SF}_4(\text{C}) = -100$  bis  $-102$ ,  $\delta\text{NSF}_2(\text{X}) = -50.0$  bis  $-51.5$ ,  $\delta\text{NS(O)F}_2(\text{K}) = -45.5$  ppm;  $J_{\text{AB}}, J_{\text{AC}}, J_{\text{BC}} \approx 150$ ,  $J_{\text{AK}}, J_{\text{AX}}, J_{\text{CX}}, J_{\text{BK}} = 9-12$ ,  $J_{\text{BX}}, J_{\text{CK}} \approx 1$  Hz.

Massenspektrum:  $m/e$  (rel. Int.) = 292  $\text{M}^+$  (0), 273 ( $\text{M}-\text{F}$ )<sup>+</sup> (12), 254 ( $\text{M}-\text{F}_2$ )<sup>+</sup> (3), 235 ( $\text{M}-\text{F}_3$ )<sup>+</sup> (1), 216 ( $\text{M}-\text{F}_4$ )<sup>+</sup> (1), 184  $\text{NSF}_2\text{NSOF}_2^+ (1), 170  $\text{SF}_2\text{NSOF}_2^+ (13), 165  $\text{NSFNSOF}_2^+ (0.5), 151  $\text{SFNSOF}_2^+ (3), 135  $\text{SF}_2\text{NSF}^+$  (3), 100  $\text{NSOF}_2^+$  (70), 89  $\text{SF}_3^+$  (100), 84  $\text{NSF}_2^+$  (65), 81  $\text{NSOF}^+$  (43), 70  $\text{SF}_2^+$  (100), 67  $\text{SOF}^+$  (58), 65  $\text{NSF}^+$  (35), 51  $\text{SF}^+$  (43), 48  $\text{SO}^+$  (100), 46  $\text{NS}^+$  (90). Mol.-Gew.: ber. 292.2, gef. 289 (kryoskopisch in Benzol).$$$$

## Arbeitsvorschriften:

(2) aus (1) und  $\text{SF}_4$ : Zu 8.4 g (0.05 mol) (1) und 0.5 g CsF im Autoklaven werden bei  $-180^\circ\text{C}$  8.0 g (0.08 mol)  $\text{SF}_4$  zukondensiert. Nach Auftauen wird auf  $70^\circ\text{C}$  geheizt und 5 h gerührt. Nach Abkühlen wird überschüssiges  $\text{SF}_4$  bei 50 Torr abgezogen, und das Reaktionsprodukt bei 0.01 Torr in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen. Ausbeute: 70%;  $\text{Kp}_{20} = 40^\circ\text{C}$ .

(2) aus (3) und  $\text{SF}_4$ : Zu 6.0 g (0.025 mol) (3) und 0.5 g CsF im Autoklaven werden 10.8 g (0.1 mol)  $\text{SF}_4$  zukondensiert. Nach dem Auftauen wird auf  $100^\circ\text{C}$  geheizt und 12 h gerührt. Isolierung wie vorstehend. Ausbeute: 56%.

(5) aus (4) und  $\text{SF}_4$ : Zu 13.0 g (0.07 mol) (4) und 0.5 g CsF werden bei  $-180^\circ\text{C}$  15 g  $\text{SF}_4$  (zweifacher Überschuß) zukondensiert. Der Autoklav wird nach dem Auftauen auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt und unter Rühren des Inhalts 12 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen wird er bei

50 Torr geöffnet. Unumgesetztes SF<sub>4</sub> wird bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgefangen, (5) und unumgesetztes (4) finden sich in der mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle. Die Trennung gelingt gaschromatographisch. Ausbeute: 30%; Kp<sub>13</sub>=45°C.

Eingegangen am 20. Juli 1973 [Z 922]

[1] O. Glemser u. R. Höfer, Angew. Chem. 83, 890 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 815 (1971); O. Glemser, J. Wegener u. R. Höfer, Chem. Ber. 105, 474 (1972).

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

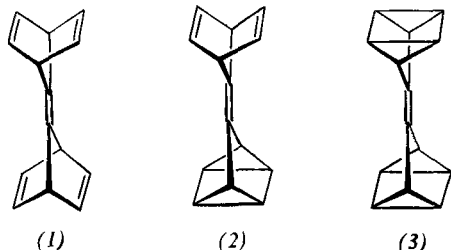
[3] E. Niecke, R. Höfer u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

[4] R. Höfer u. O. Glemser, Z. Naturforsch., im Druck.

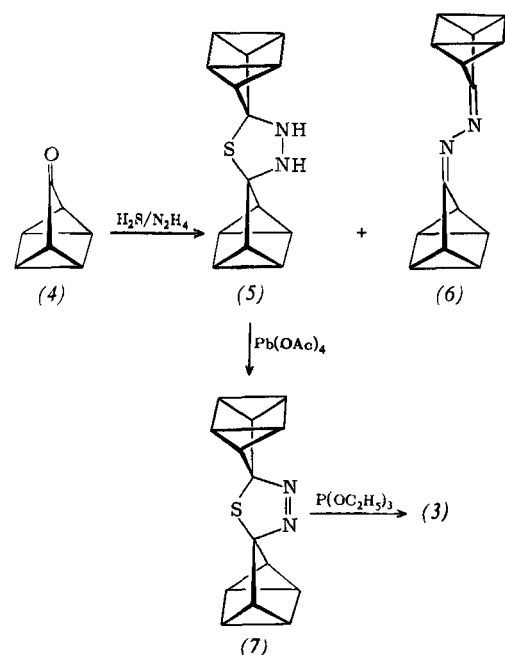
## Binorbornadienyliden, Biquadricyclanyliden<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Hubert Sauter, Heinz-Günther Hörster  
und Horst Prinzbach<sup>[\*]</sup>

Binorbornadienyliden (1), Norbornadienylidenquadricyclan (2) und Biquadricyclanyliden (3) sind u. a. als potentielle Zwischenprodukte für die Synthese von cyclischen



gekreuzt-konjugierten  $\pi$ -Systemen<sup>[2,3]</sup> sowie von neuen Polycyclen<sup>[4]</sup> von Interesse.



[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Sauter  
und Dipl.-Chem. H.-G. Hörster  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ausgehend von Quadricyclanon (4)<sup>[5]</sup> haben wir (3) nach der Thiadiazolidinmethode<sup>[6]</sup> synthetisiert<sup>[7]</sup>. Die Umsetzung schwefelwasserstoff-gesättigter DMSO-Lösungen von (4) mit wäßrigem Hydrazin bei 0°C führt in ca. 80% Ausbeute zu Gemischen von (5) und (6) im Verhältnis 6:4. Ohne Trennung der Komponenten wird (5) mit

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1)–(3) und (8b)–(13b).

Verb. Fp [°C]	UV $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ )	NMR ( $\tau$ ) [ppm]	
(1) 185	286 (Sch, 120) 276 (160) 269 (Sch, 150) 250 (Sch, 250) 243 (Sch, 330) [h]	3.2 6.2	(8H, m) (4H, m) [a]
(2)		3.0 5.9 8.0–8.5	(4H, m) (2H, m) (6H, m) [a]
(3) 173	210 (25 000) [b]	8.04 8.10	(8H, m) (4H, m) [c]
(8b) 132–133	382 (1 200), 255 (23 000) 230 (18 000) [d]	2.5–3.1 3.48 3.71 5.71	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [e]
(9a) 191	347 (Sch, 3 100) 265 (Sch, 12 800) 230 (29 500) [d]	2.76 3.02 5.49 5.69 6.22	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) (12H, s) [a]
(9b) 140–141	330 (4 100) 264 (8 900) 233 (21 500) [d]	2.6–2.8 2.90 5.48 5.67	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(10a) 204	350 (Sch, 2 600) 365 (Sch, 12 200) 230 (30 500) [d]	2.70 2.97 5.49 5.69 6.21 6.22	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) (6H, s) (6H, s) [a]
(10b) 138	332 (4 100) 265 (8 600) 233 (21 000) [d]	2.6–2.85 2.93 5.49 5.68	(10H, m) (2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(11a) Zers. > 100	220 (29 000) [d]	2.8 5.42 6.16 6.37 6.98	(12H, m) (2H, m) (6H, s) (6H, s) (2H, s) [a]
(11b) 191	220 (22 000) [d]	2.8 5.43 7.27	(12H, m) (2H, m) (2H, s) [a]
(12a) Zers. > 100	248 (Sch, $\approx$ 18 000) 222 ( $\approx$ 20 000) [d, f]	2.7 6.25 6.34 6.79 7.13	(10H, m) (6H, s) (6H, s) (2H, s) (4H, br.s) [a]
(12b) 207	233 (Sch, 12 000) 220 (21 000) [d]	2.7 7.03 7.26	(10H, m) (2H, s) (4H, m) [a]
(13a) Zers. > 150	340 (Sch, $\approx$ 2 700) 283 (Sch, $\approx$ 10 000) 240 ( $\approx$ 31 000) [d, f]	2.7 5.23 6.19 6.32 7.32	(10H, m) (2H, s) (6H, s) (6H, s) (4H, m, AA'BB') [a]
(13b)		4.63 7.08	(2H, s) (4H, m) [g]

[a] In CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz.

[b] In Acetonitril.

[c] In CDCl<sub>3</sub>, 220 MHz.

[d] In Äthanol.

[e] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 60 MHz.

[f] Wegen Schwerlöslichkeit nur halbquantitativ.

[g] In Nitrobenzol, 60 MHz.

[h] In n-Hexan.