

Bis(amido)schwefeltetrafluoride^{**}

Von Rainer Höfer und Oskar Glemser^{*}

Durch Addition von Schwefeltetrafluorid an die SN-Dreifachbindung der Nitridodifluoroschwefelamide $\text{N}\equiv\text{SF}_2-\text{NSF}_2$ (1) und $\text{N}\equiv\text{SF}_2-\text{NSOF}_2$ (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.

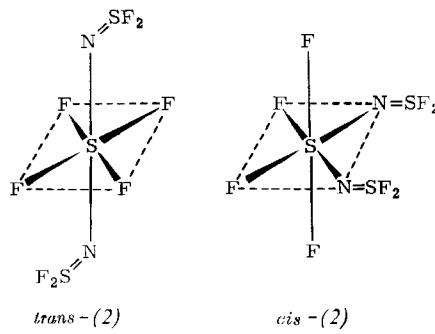
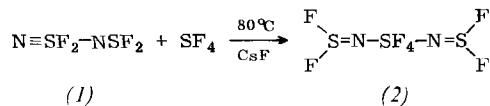
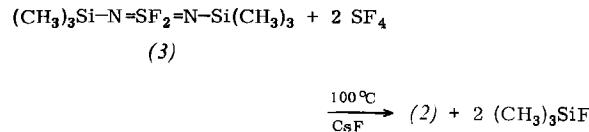


Abb. 1. Struktur der *cis-trans*-Isomere von Bis(*N*-difluoroschwefelamido)schwefeltetrafluorid (2).

So wird Bis(*N*-difluoroschwefelamido)schwefeltetrafluorid (2) durch Umsetzung von SF_4 mit *N*-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimidodifluorid^[1] (1) nach



oder mit Bis(*N*-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid^[2] (3) nach

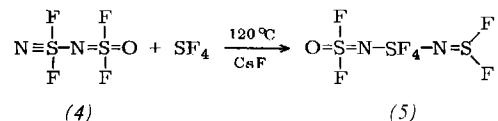


erhalten. (2) ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur in wenigen Tagen zu einem zähen, schwarzbraunen Produkt polymerisiert, bei Trockeneis Kühlung in Quarzgefäßen jedoch über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden kann. Sowohl die Verbindung selbst als auch das Polymere sind äußerst 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 (cm^{-1}): 1260 sst ($\text{vS}=\text{N}$); 835 sst, 805 sst, 736 sst, 684 st (v_sSF , v_{as}SF); 655 m, 584 st, 578 st, 480 m, 470 Sch, 438 s, 392 m. ^{19}F -NMR (ext. 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); $^4\text{J}_{\text{FF}} = 14.7$. *cis*-(2) liefert ein Spektrum höherer Ordnung des Typs

$\text{A}_2\text{BB}'\text{X}_2\text{X}'_2$, dessen Analyse noch nicht abgeschlossen ist^[3]; vorläufige Daten: $\delta\text{SF}_e(\text{BB}') = -100$ bis -105 , $\delta\text{NSF}_2(\text{XX}') = -54.0$ ppm; J_{AB} , $\text{J}_{\text{AB}'}$, $\text{J}_{\text{AB}'} \approx 150$, J_{AX} , $\text{J}_{\text{AX}'}$, J_{BX} , $\text{J}_{\text{BX}'} = 12$ bis 14 , $\text{J}_{\text{B}'\text{X}}$, $\text{J}_{\text{BX}'} \approx 1$ Hz. Massenspektrum: m/e (rel. Intensität) = 276 M^+ (0), 257 ($\text{M}-\text{F}$) $^+$ (13), 238 ($\text{M}-\text{F}_2$) $^+$ (1), 219 ($\text{M}-\text{F}_3$) $^+$ (1), 200 ($\text{M}-\text{F}_4$) $^+$ (0.5), 168 (NSF_2) $^+$ (1), 154 $\text{SF}_2\text{NSF}_2^+$ (15), 135 SFNSF_2^+ (3), 108 SF_4^+ (3), 89 SF_3^+ (100), 84 NSF_2^+ (90), 70 SF_2^+ (100), 65 NSF^+ (38), 51 SF^+ (40), 46 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 SF_4 mit *N*-(Nitridodifluoroschwefel)schwefelimidodifluorid^[4] (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 (cm^{-1}): 1420 sst (v_{as}NSO); 1296 st ($\text{vS}=\text{N}$); 1240 sst (v_sNSO); 860 sst br, 820 Sch, 765 sst, 732 st, 685 st (v_s , v_{as}SF); 580 st, 570 st, 490 ss, 468 ss, 457 s, 393 ss (Deformationsschwingungen). ^{19}F -NMR (ext. CFCl_3): Für *trans*-(5) entspricht das Spektrum 1. Ordnung dem Typ $\text{A}_4\text{K}_2\text{X}_2$. Die NSF_2 -Gruppe ist leicht im Übersichtsspektrum zu identifizieren; das Signal der $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Gruppe hingegen überlagert sich mit den Signalen des *cis*-Isomers: $\delta\text{NS}(\text{O})\text{F}_2(\text{K}) = -45.6$, $\delta\text{NSF}_2(\text{X}) = -53.5$, $\delta\text{SF}_4(\text{A}) = -112.0$ ppm; $\text{J}_{\text{AK}} = 14.3$, $\text{J}_{\text{AX}} = 10.5$, $\text{J}_{\text{KX}} < 0.5$ Hz. Vorläufige Daten für *cis*-(5) ($\text{A}_2\text{BCK}_2\text{X}_2$): $\delta\text{SF}_e(\text{A}) = -102$ bis -105 , $\delta\text{SF}_e(\text{B})$ und $\delta\text{SF}_e(\text{C}) = -100$ bis -102 , $\delta\text{NSF}_2(\text{X}) = -50.0$ bis -51.5 , $\delta\text{NS}(\text{O})\text{F}_2(\text{K}) = -45.5$ ppm; J_{AB} , J_{AC} , $\text{J}_{\text{BC}} \approx 150$, J_{AK} , J_{AX} , J_{CX} , $\text{J}_{\text{BK}} = 9$ bis 12 , J_{BX} , $\text{J}_{\text{CK}} \approx 1$ Hz.

Massenspektrum: m/e (rel. Int.) = 292 M^+ (0), 273 ($\text{M}-\text{F}$) $^+$ (12), 254 ($\text{M}-\text{F}_2$) $^+$ (3), 235 ($\text{M}-\text{F}_3$) $^+$ (1), 216 ($\text{M}-\text{F}_4$) $^+$ (1), 184 $\text{NSF}_2\text{NSOF}_2^+$ (1), 170 $\text{SF}_2\text{NSOF}_2^+$ (13), 165 NSFNSOF_2^+ (0.5), 151 SFNSOF_2^+ (3), 135 SF_2NSF^+ (3), 100 NSOF_2^+ (70), 89 SF_3^+ (100), 84 NSF_2^+ (65), 81 NSOF^+ (43), 70 SF_2^+ (100), 67 SOF^+ (58), 65 NSF^+ (35), 51 SF^+ (43), 48 SO^+ (100), 46 NS^+ (90). Mol-Gew.: ber. 292.2, gef. 289 (kryoskopisch in Benzol).

Arbeitsvorschriften:

(2) aus (1) und SF_4 : Zu 8.4 g (0.05 mol) (1) und 0.5 g CsF im Autoklaven werden bei -180°C 8.0 g (0.08 mol) SF_4 zukondensiert. Nach Auftauen wird auf 70°C geheizt und 5 h gerührt. Nach Abkühlen wird überschüssiges SF_4 bei 50 Torr abgezogen, und das Reaktionsprodukt bei 0.01 Torr in einer mit Methanol/Trockeneis gekühlten Falle aufgefangen. Ausbeute: 70%; $K_{p20} = 40^\circ\text{C}$.

(2) aus (3) und SF_4 : Zu 6.0 g (0.025 mol) (3) und 0.5 g CsF im Autoklaven werden 10.8 g (0.1 mol) SF_4 zukondensiert. Nach dem Auftauen wird auf 100°C geheizt und 12 h gerührt. Isolierung wie vorstehend. Ausbeute: 56%.

(5) aus (4) und SF_4 : Zu 13.0 g (0.07 mol) (4) und 0.5 g CsF werden bei -180°C 15 g SF_4 (zweifacher Überschuss) zukondensiert. Der Autoklav wird nach dem Auftauen auf 120°C erhitzt und unter Rühren des Inhalts 12 h bei dieser Temperatur belassen. Nach Abkühlen wird er bei

[*] 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.

50 Torr geöffnet. Unumgesetztes SF_4 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%; $K_{p13} = 45^\circ\text{C}$.

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).

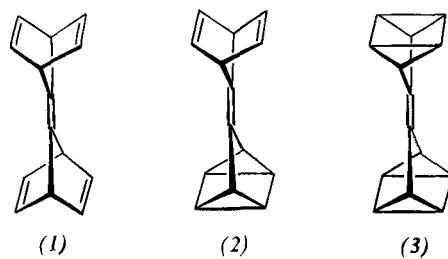
[3] E. Niecke, R. Höfer u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.

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

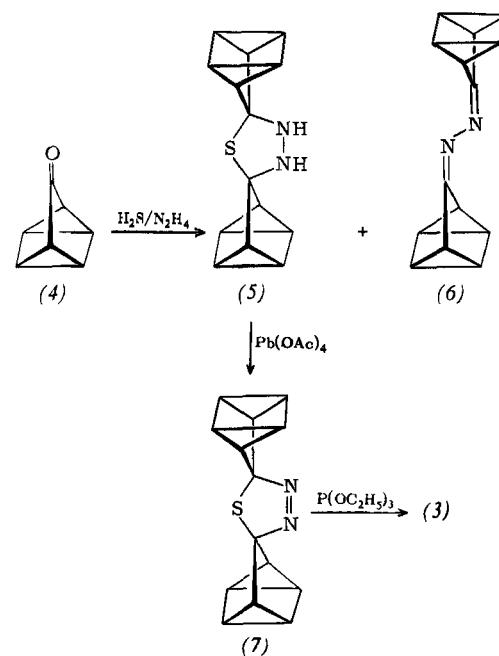
Binorbornadienyliden, Biquadricyclanylidien^{[1][**]}

Von Hubert Sauter, Heinz-Günther Hörster
und Horst Prinzbach^[*]

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



gekreuzt-konjugierten π -Systemen^[2, 3] sowie von neuen Polycyclen^[4] 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)^[5] haben wir (3) nach der Thiadiazolidinmethode^[6] synthetisiert^[7]. 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 λ_{max} [nm] (ε)	NMR (τ) [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 (1200), 255 (23 000) 230 (18 000) [d]	2.5–3.1 3.48 3.71	(10H, m) (2H, m) (2H, s)
(9a) 191	347 (Sch, 3100) 265 (Sch, 12800) 230 (29 500) [d]	5.71 5.94 5.69 5.69 6.22	(2H, m) [c] (2H, m) (2H, s) (12H, s) [a] (10H, m)
(9b) 140–141	330 (4100) 264 (8900) 233 (21 500) [d]	2.90 5.48 5.67	(2H, m) (2H, s) (2H, m) [a]
(10a) 204	350 (Sch, 2600) 365 (Sch, 12200) 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 (4100) 265 (8600) 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, ≈ 18 000) 222 (≈ 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, ≈ 2700) 283 (Sch, ≈ 10 000) 240 (≈ 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_3 , 60 MHz.

[b] In Acetonitril.

[c] In CDCl_3 , 220 MHz.

[d] In Äthanol.

[e] In C_6D_6 , 60 MHz.

[f] Wegen Schwerlöslichkeit nur halbquantitativ.

[g] In Nitrobenzol, 60 MHz.

[h] In n-Hexan.