

FRITZ SEEL, RUDOLF BUDENZ und DIETMAR WERNER

Kernmagnetische ^{19}F -Resonanzspektren isomerer Dischwefeldifluoride

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 7. Januar 1964)

Es wurden die kernmagnetischen ^{19}F -Resonanzspektren flüssiger Mischungen aus SSF_2 und FSSF untersucht, welche aus Kaliumfluorid und Dischwefeldichlorid sowie Silberfluorid und Schwefel hergestellt worden waren. Die gefundenen chemischen Verschiebungen betragen, bezogen auf CFCl_3 , für SSF_2 -79.5 ppm und für FSSF $+122.5$ ppm. Das Verfahren zur Gewinnung reinen *Difluordisulfans*, FSSF , aus Silberfluorid und Schwefel wird angegeben.

Kernmagnetische ^{19}F -Resonanzspektren binärer Fluorverbindungen sind vor allem von H. S. GUTOWSKY und C. J. HOFFMANN¹⁾, H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL und C. P. SLICHTER²⁾ sowie E. L. MUETTERTIES und D. W. PHILLIPS³⁾ untersucht worden. Die Entdeckung der isomeren Dischwefeldifluoride „*Thiothionylfluorid*“, SSF_2 , und „*Difluordisulfan*“, FSSF , welche unabhängig voneinander durch mikrowellen-⁴⁾ und IR-spektroskopische⁵⁾ Studien möglich war, regte uns dazu an, die Lage der kernmagnetischen Resonanzsignale der Isomeren SSF_2 und FSSF zu bestimmen und die von den genannten Autoren aufgestellten Tabellen der chemischen Verschiebung binärer anorganischer Fluorverbindungen weiter zu vervollständigen. Damit beschritten wir nachträglich den Weg, der eigentlich am raschesten zur Entdeckung der interessanten Isomerie der Dischwefeldifluoride geführt hätte!

SSF_2 wurde nach dem von F. SEEL und H. D. GÖLITZ^{6,7)} entwickelten Verfahren aus aktivem Kaliumfluorid und Dischwefeldichlorid-Dampf, FSSF durch Umsetzen von Silberfluorid mit Schwefel in der im Versuchsteil beschriebenen Weise hergestellt. Die kernmagnetischen Messungen wurden bei niedrigen und mittleren Temperaturen in Röhrchen aus Glas, Polypropylen und Hostaffon C (Kel F, Polytrifluorchloräthylen) ausgeführt. Es wurden sowohl die zunächst tiefgefrorenen, IR-spektroskopisch reinen Substanzen als auch Gemische der beiden Isomeren eingesetzt. Die Ergebnisse von insgesamt 25 Versuchen bestätigten zusammen mit den Resultaten der Analyse die Existenz der beiden S_2F_2 -Isomeren. Überraschenderweise traten im Temperaturbereich von -50 bis $+30^\circ$ in allen Gefäßen, unabhängig vom Ausgangsprodukt, die Signale *beider* Isomere neben dem (schwächeren) Signal von Thionylfluorid auf. (Auch die beiden charakteristischen Triplets des Schwefeltetrafluorids

1) J. chem. Physics **19**, 1259 [1951].

2) J. chem. Physics **21**, 279 [1953].

3) J. Amer. chem. Soc. **81**, 1084 [1959].

4) R. L. KUCZKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3047 [1963].

5) F. SEEL und R. BUDENZ, *Chimia* [Aarau, Schweiz] **17**, 355 [1963].

6) *Chimia* [Aarau, Schweiz] **17**, 207 [1963]; *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

7) *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 32 [1964].

konnten gelegentlich beobachtet werden.) Die Ortung des Signals von OSF_2 geschah durch äußere Indizierung der Resonanzabsorption von CFCl_3 und Vergleich mit der SiF_4 -Band, die bei Verwendung von Glasröhrchen auftrat. Die Identifizierung des Signals von FSSF war durch dessen Löschung mit *Stickstoffdioxid* möglich: FSSF reagiert mit NO_2 im Gegensatz zu SSF_2 rasch zu Nitrosylfluorsulfonat, $\text{NOSO}_3\text{F}^{(5)}$. Nur auf diese Weise gelang es, das NMR-Spektrum von SSF_2 allein zu erhalten.

Die ermittelten chemischen Verschiebungen betragen, bezogen auf CFCl_3 , für OSF_2 -74.5 ppm, für SSF_2 -79.5 ppm und für FSSF $+122.5$ ppm. Die engen Beziehungen zwischen der Struktur des Thiothionylfluorids und der des Thionylfluorids kommen darin zum Ausdruck, daß die Differenz der chemischen Verschiebung der beiden Signale nur 5 ppm beträgt. Auffällig ist der große Frequenzunterschied der beiden Signale der S_2F_2 -Isomeren selbst. Offensichtlich ist der Fluorkern im FSSF wesentlich stärker abgeschirmt als im SSF_2 . Dies kann wiederum damit in Zusammenhang gebracht werden, daß die Elektronegativität der Gruppe $-\text{SSF}$ kleiner ist als die der Gruppe $-\text{SF}$. (Eine ähnlich starke Verschiebung, 129 ppm, findet man auch beim Übergang von CH_3F zu $\text{CH}_2\text{F}_2^{(6)}$.)

Sehr deutlich waren auch die Umwandlung von Difluordisulfan in Thiothionylfluorid bei Temperaturerhöhung, die Umkehrung dieses Vorganges bei Temperaturerniedrigung und die Zersetzung des Thiothionylfluorids in Schwefeltetrafluorid (und Schwefel) in Glasgefäßen zu beobachten (s. Abbild. 1a, b). Offensichtlich stellt sich in flüssiger Phase in Kontakt mit Alkalifluorid (das sich auf Glasoberflächen bildet) ein Gleichgewicht zwischen FSSF und SSF_2 ein, welches bei etwa -60 bis -50° beide Isomeren in vergleichbarer Konzentration liefert und sich bei höheren Temperaturen in Richtung auf SSF_2 verschiebt:



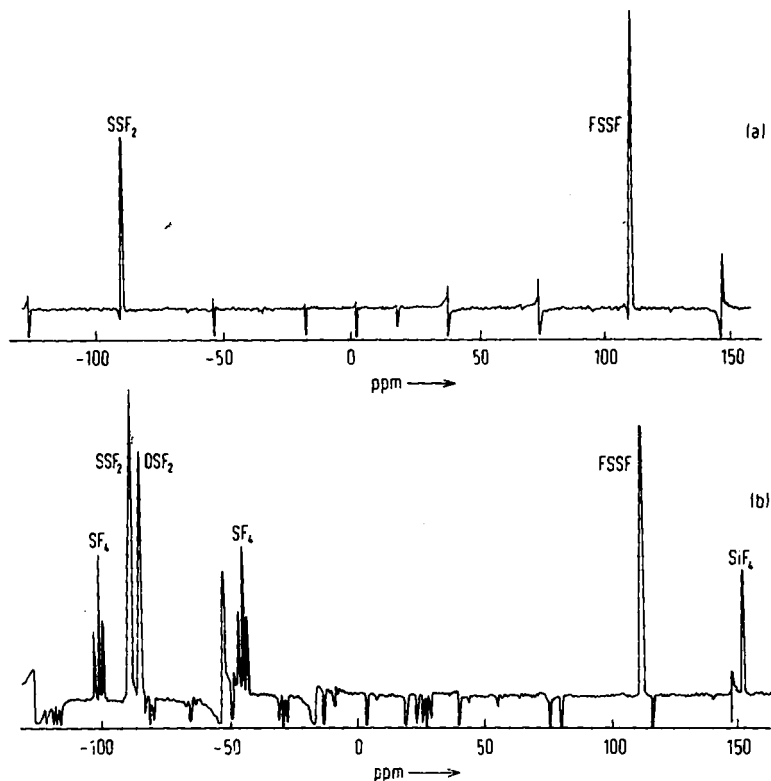
Auf die Bedeutung einer Wandreaktion mit Fluorid weist auch die Tatsache hin, daß man vorwiegend Thiothionylfluorid erhält, wenn man, entsprechend der Arbeitsweise von O. GLEMSE, W. D. HEUSSNER und A. HAAS⁹⁾ bei 140° im Vakuum ein Gemisch aus Schwefel, Silberfluorid und *Calciumfluorid* umsetzt. (Zur Mäßigung der Reaktion verwendete bereits W. LUCHSINGER¹⁰⁾ CaF_2 .) Offensichtlich beruhte der von R. L. KUCZKOWSKI⁴⁾ beobachtete rasche monomolekulare Zerfall des Difluordisulfans mit einer Halbwertszeit von 15 Minuten auf einer Wandreaktion.

Die Umwandlung von FSSF in SSF_2 läßt sich bei Raumtemperatur auch IR-spektroskopisch in Glasgefäßen mit Natriumchlorid-Fenstern beobachten. In Gefäßen aus Nickel, Gold oder Platin (nicht Kupfer!) mit Silberchlorid-Fenstern ist reines FSSF auch bei Raumtemperatur lange Zeit beständig. Interessant ist, daß bei Raumtemperatur die Umwandlung des Difluordisulfans in das bei höheren Temperaturen beständigere Thiothionylfluorid durch dessen *Gegenwart* stark beschleunigt wird: Es gelang uns nicht, bei Raumtemperatur stabile Mischungen aus beiden Isomeren beliebiger Zusammensetzung herzustellen.

⁸⁾ L. H. MEYER und H. S. GUTOWSKY, J. phys. Chem. **57**, 481 [1953].

⁹⁾ Naturwissenschaften **50**, 402 [1963].

¹⁰⁾ Dissertat. Techn. Hochschule Breslau 1936.



Abbild. 1a, b. ^{19}F -Kernmagnetische Resonanzspektren. a) Aus reinem Difluordisulfan bei -50° in einem Glasgefäß entstandenes Gemisch von FSSF und SSF_2 ; b) Signale der gleichen Probe nach 3stdg. Verweilzeit in einem Glasgefäß bei $+20^\circ$ (Meßtemperaturen -50°)

Ein Hinweis auf einen Spontanzerfall eines der beiden S_2F_2 -Isomeren in Schwefel und Schwefeldifluorid ergab sich bei keinem der Versuche.

Für die Ermöglichung der Aufnahme der Kernresonanzspektren sind wir der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG und insbesondere Herrn Dr. W. BRÜGEL zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Thiothionylfluorid wurde nach F. SEEL und H. D. GÖLITZ ^{6,7)} dargestellt.

Die Umsetzung von Schwefel mit Silberfluorid zu *Difluordisulfan* wird zweckmäßig in einem zylindrischen Glasgefäß von etwa 25 cm Höhe und 6 cm Durchmesser ausgeführt, an welches seitlich in einer Schliffverbindung drehbar ein birnenförmiger Kolben angesetzt ist. An dieses Gefäß werden 3 U-förmige Kondensationsfallen mit Hähnen und dazwischen ein kurzes Quecksilbermanometer angeschlossen. Die gesamte Glasapparatur muß vor Ingebrauchnahme sorgfältig ausgeheizt werden. Die Hähne sind mit reiner Vaseline zu fetten. In das Reaktionsgefäß werden 60 g *Schwefelblüte* und in die seitliche Einwurfbirne 30 g *Silberfluorid* eingefüllt, welches durch Erhitzen auf 250° unter Feuchtigkeitsabschluß entwässert worden ist. Nach dem Evakuieren der Apparatur mittels einer Quecksilberdampfstrahlpumpe wird

der Schwefel durch ein untergesetztes Ölbad, dessen Temperatur auf 125° gehalten wird, geschmolzen und hierauf im Verlaufe von 2 Stdn. das Silberfluorid in kleinen Anteilen in die Schmelze eingetragen. Das entstehende Gasgemisch wird laufend abgesaugt und mittels flüssiger Luft in der ersten Falle, die möglichst dicht an das Reaktionsgefäß angesetzt ist, ausgefroren. (Am oberen Ende des Reaktionsgefäßes scheiden sich Tröpfchen einer schwerflüchtigen Flüssigkeit ab, die sich beim Öffnen der Apparatur trüben. Diese Erscheinung ist bereits von M. CENTNERSWER und C. STRENK¹¹⁾ sowie M. TRAUTZ und K. EHLMANN¹²⁾ beobachtet worden. Vermutlich handelt es sich um Polyschwefeldifluoride.) Nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. ist die Umsetzung beendet. Stärkere orangerote Kondensationsringe von *Dischwefeloxid* und Schwefelabscheidung beim Auftauen des Kondensates deuten darauf hin, daß das Silberfluorid wasserhaltig war. (Ein scharfes Trocknen der Apparatur kann auch dadurch bewirkt werden, daß man die Umsetzung zunächst kurze Zeit ohne zu kondensieren vornimmt, die gebildeten Gase etwa 10 Min. lang auf die Gefäßwandungen einwirken läßt und hierauf erneut durch Absaugen der Gase in ein viertes Kondensationsgefäß hoch evakuiert.) Das Primärkondensat wird nun bei möglichst niedrigem Gasdruck vom ersten in das zweite U-Rohr umkondensiert. Schließlich wird das dritte Kondensationsgefäß mit flüssiger Luft gekühlt und das Kondensat in der zweiten Falle auf -120° (Methanol/Stickstoff-Bad) gebracht. Auf diese Weise werden etwa 3 ccm flüssiges *Schwefeltetrafluorid* (neben wenig SiF_4 und OSF_2) abgetrennt. Die Trennung ist beendet, wenn der Dampfdruck im zweiten U-Rohr auf etwa 1 Torr abgesunken ist. Die Ausbeute an Difluordisulfan beträgt ungefähr 1.5 ccm. (Beim Ausschmelzen überschüss. Schwefels aus dem Reaktionsgefäß ist darauf zu achten, daß bei unvollständiger Umsetzung von AgF nochmals S_2F_2 entstehen kann, das mit Luft explosive Gemische bildet.)

Difluordisulfan läßt sich bei niedrigen Gasdrucken ohne weiteres in sorgfältig getrockneten Hochvakuumapparaturen aus Glas handhaben und in ausgefrorenem Zustande in Glasgefäßen tagelang aufbewahren. Flüssig oder gasförmig bei höheren Drucken und Temperaturen lagert es sich mehr oder minder rasch in Thiothionylfluorid und dessen Zersetzungsprodukte *Schwefel* und *Schwefeltetrafluorid* um. (In Glasgefäßen oder bei Anwesenheit von Feuchtigkeit entsteht auch Thionylfluorid.) Reines FSSF zeigt ein sehr charakteristisches IR-Spektrum mit zwei intensiven Banden im NaCl-Bereich; deren Maxima liegen bei 718 und 708/cm (P- und R-Zweig) bzw. bei 685, 674 und 668/cm (P-, Q-, R-Zweig), ihr Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1:2.

Die ^{19}F -Resonanzspektren wurden mit einem hochauflösenden Kernresonanzspektrometer der Firma Varian Associates, Modell 4200, bei 56.4 MHz und einer Feldstärke von 15000 Gauß aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Seitenband-Technik durch Überlagerung einer Audiofrequenz von 2040 Hz. Die Proberöhrchen aus Glas ließ man rotieren. Auch mit nicht rotierenden Polypropylen- und Polytrifluorchloräthylen-Röhrchen ließen sich sehr gute Spektrogramme erhalten.

¹¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 914 [1925].

¹²⁾ J. prakt. Chem. **142**, 79 [1925].