

OSKAR GLEMSE, HORST MEYER und ALOIS HAAS

Schwefel-Stickstoff-Fluorverbindungen, XIV¹⁾Notiz über Darstellung und Eigenschaften von $\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 8. Januar 1965)

Thiazyltrifluorid NSF_3 ist die erste Substanz mit einer SN-Dreifachbindung und auch die erste Verbindung, in der Stickstoff zusammen mit Fluor an einer sechsfach kovalenten Bindung des Schwefels beteiligt ist²⁾. Wir wollten nun in NSF_3 unter Erhaltung der SN-Dreifachbindung die Fluoratome teilweise oder ganz durch organische Restgruppen ersetzen. Für diesen Zweck wurden zuerst protonenabgebende Substanzen ausgewählt.

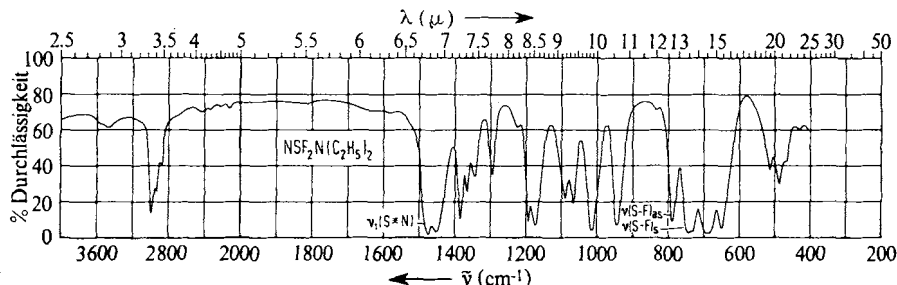
Versuche mit Methanol waren ohne Erfolg. Es entstanden Dimethyläther und Hydrolyseprodukte von NSF_3 mit Amidosulfonsäure als Endprodukt.

Umsetzungen mit primären Aminen führten zu einem Gemisch, aus dem bislang kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden konnte. Dabei trat Schwefel der Oxydationsstufe -2 auf. Es müssen demnach Reaktionen ablaufen, bei denen NSF_3 reduziert wird.

Dagegen bildete sich aus NSF_3 und Diäthylamin neben Diäthylammoniumfluorid in 96-proz. Ausbeute $\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als schwerflüchtige Flüssigkeit.

Die entstandenen Verbindungen konnten durch Destillation im Hochvakuum bei $70-100^\circ$ getrennt werden. Es spielt keine Rolle, ob bei der Synthese eine der Ausgangssubstanzen im Überschuß zugegeben wird. Stets reagiert ein Mol. NSF_3 mit 2 Moll. Amin, und die überschüssige Substanz kann als leichtflüchtige Verunreinigung abdestilliert werden.

$\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ist eine viskose, leicht gelbliche Flüssigkeit, die bei -32° zu blaßgelben Kristallen erstarrt. Die Verbindung löst sich gut in Nitrobenzol und in verdünnten Säuren, schlecht dagegen in Wasser und in verdünnten Basen. Sie wird erst bei erhöhter Temperatur, bei der sie bereits wasserdampfflüchtig ist, durch Wasser und Laugen hydrolysiert und zerfällt dabei in Amidosulfonsäure und Diäthylamin im Verhältnis 1:1. Das Auftreten von Amidosulfonsäure bei der alkalischen Hydrolyse weist darauf hin, daß die SN-Dreifachbindung von NSF_3 in $\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erhalten blieb. Das IR-Spektrum (vgl. Abbild.) steht mit der Struktur

IR-Spektrum von $\text{NSF}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

1) XIII. Mittell.: O. GLEMSE, HORST MEYER und A. HAAS, Chem. Ber. **97**, 1704 [1964].

2) Vgl. O. GLEMSE, Angew. Chem. **75**, 697 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 530 [1963].

$N \equiv S(F_2) - N(C_2H_5)_2$ im Einklang: es fehlt die N—H-Valenzschwingung des Diäthylamins, und sowohl die S—N-Valenzschwingung (ν_{SN} 1515/cm) als auch die S—F-Valenzschwingung ($\nu_{S-F(as)}$ 811, $\nu_{S-F(s)}$ 755/cm) sind etwas nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Die übrigen Banden des Diäthylamins erscheinen wenig verändert.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der VOLKSWAGENSTIFTUNG danken wir für finanzielle und apparative Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$NSF_2N(C_2H_5)_2$: NSF_3 , dargestellt und gereinigt nach GLEMSE, MEYER und HAAS¹⁾, wurde mit käuflichem, über KOH getrocknetem und destilliertem Diäthylamin in einem Bombenrohr aus Pyrexglas, das an einer Hochvakuumapparatur angeschlossen war, im Verhältnis 1:2 (1.03 g NSF_3 und 1.46 g $HN(C_2H_5)_2$) eingeschmolzen und 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Bomben müssen waagrecht liegen, weil sonst durch die beginnende Reaktion ein Pfropfen an der Phasengrenze der Ausgangssubstanzen gebildet wird, der die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich verringert. Nach Öffnen über einen Vakuumschlauch und zwei Kühlfallen wird mit einer Hochvakuumapparatur verbunden. Nachdem ein etwaiger Überschuß einer der Ausgangssubstanzen bei Raumtemperatur abgepumpt und in der zweiten auf -183° gekühlten Falle kondensiert wurde, wird die Bombe im Wasserbad langsam auf 100° erwärmt. Dabei destilliert $NSF_2N(C_2H_5)_2$ in die erste auf -30° gekühlte Falle. Das so erhaltene Produkt enthält noch mitgerissenes Diäthylammoniumfluorid, das durch abermalige Destillation entfernt wird. Ausb. 1.5 g (96%).

Analyse: Zur Schwefel- und Fluorbestimmung wird die Verbindung durch alkalische Hydrolyse in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler in Diäthylamin, Amidosulfonsäure und Fluorid übergeführt. Nach Abtrennung und Bestimmung des Fluorids als CaF_2 wird die Amidosulfonsäure durch zweimaliges Eindampfen des stark mit Salzsäure angesäuerten Filtrates in Ammonium- und Sulfat-Ionen aufgespalten. Aus verd. salzsaurer Lösung wird dann das Sulfat als $BaSO_4$ gefällt und zur Wägung gebracht.

Zur Stickstoffbestimmung wird die Substanz in einer Kjeldahl-Apparatur alkalisch hydrolysiert und das gebildete Diäthylamin überdestilliert. Da häufig ein Teil der Substanz unzersetzt in die Vorlage destilliert, ist es erforderlich, den Inhalt der Vorlage wieder in die Kjeldahl-Apparatur zu bringen und das Diäthylamin ein zweites Mal überzutreiben. Dessen Menge kann dann durch Titration bestimmt werden. Die Amidosulfonsäure in der alkalischen Hydrolyselösung wird, wie oben bei der Schwefelbestimmung beschrieben, in Ammonium- und Sulfat-Ionen übergeführt. Die dabei entstehenden Ammonium-Ionen werden anschließend wie üblich bestimmt. Die folgenden Analysenwerte enthalten die aus beiden Anteilen errechnete Gesamtstickstoffmenge.

$C_4H_{10}F_2N_2S$ (156.2) Ber. F 24.33 N 17.94 S 20.53

Gef. F 24.26 N 17.60 S 20.93

Mol.-Gew. 154.3 (kryoskop. in Nitrobenzol)

[4/65]