

Alois Haas und Richard Lorenz

Chemie der Trifluormethyl-Schwertel-Stickstoff-Verbindungen, VIII¹⁾

Über Trichlormethansulfensäureamid Cl_3CSNH_2 und Addukte von Bis(chlorfluormethylsulfenyl)-aminen mit Stickstoffbasen

Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

(Eingegangen am 24. April 1972)

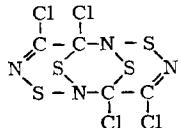
Die Umsetzung von Trichlormethansulfensäurechlorid mit Ammoniak in n-Pentan bei -70° führt zu Trichlormethansulfensäureamid (1). — Bis(trifluormethylsulfenyl)-amin (2) ist eine sehr schwache Säure und weist in Dioxan/Wasser (70 : 30) eine Dissoziationskonstante von $1.03 \cdot 10^{-10}$ auf. Es reagiert mit Trimethylamin und Pyridin zu bei Raumtemp. flüssigen 1:1-Addukten 3 und 4. Mit partiell chlorierten Bis(chlorfluormethylsulfenyl)-aminen werden die entsprechenden Addukte 5–9 erhalten. Diese dissoziieren in verdünnter benzolischer Lösung teilweise in die Ausgangsverbindungen. Die neuen Verbindungen wurden massen-, IR- und NMR-spektroskopisch untersucht.

Chemistry of Trifluoromethyl Sulfur Nitrogen Compounds, VIII¹⁾

Preparation of Trichloromethanesulfenamide and Adducts of Bis(chlorofluoromethylsulfenyl)-amines with Nitrogen Bases

The reaction of trichloromethanesulfenylchloride with ammonia at -70° in n-pentane yields trichloromethanesulfenamide (1). — Bis(trifluoromethylsulfenyl)amine (2) is a very weak acid with a dissociation constant of $1.03 \cdot 10^{-10}$ in aqueous dioxane solution (70 vol% of dioxane). It interacts with trimethylamine and pyridine to form 1:1-adducts 3 and 4. Partially chlorinated bis(chlorofluoromethylsulfenyl)amines form the corresponding adducts 5–9. These adducts are partially dissociated to the parent molecules in diluted benzene solution. Mass-, i.r. and n.m.r. spectra of the new compounds are presented.

Wie kürzlich berichtet¹⁾, reagieren die partiell chlorierten Chlorfluormethansulfensäurechloride ClF_2CSCl und Cl_2FCSCl mit Ammoniak wie $\text{F}_3\text{CSCl}^2)$ in guter Ausbeute zu den entsprechenden Sulfenamiden $\text{ClF}_2\text{CSNH}_2$ und $\text{Cl}_2\text{FCSNH}_2$. Die Reaktion des seit über 100 Jahren bekannten $\text{Cl}_3\text{CSCl}^3)$ mit Ammoniak wird in der Literatur als recht unübersichtlich beschrieben; das entsprechende Sulfenamid Cl_3CSNH_2 konnte bisher nicht isoliert werden. *Senning* und *Kelly*⁴⁾ nehmen an, daß die Bildung von



bei der Reaktion von Cl_3CSCl mit wäßrigem Ammoniak im Zweiphasensystem Benzol/Wasser über intermediär entstehendes Cl_3CSNH_2 verläuft.

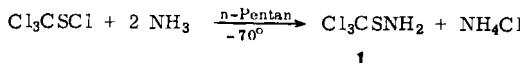
¹⁾ VII. Mitteil.: A. Haas und R. Lorenz, Chem. Ber. 105, 273 (1972).

²⁾ H. J. Emelius und S. N. Nabi, J. chem. Soc. [London] 1960, 1103.

³⁾ B. Rathke, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 858 (1870).

⁴⁾ A. Senning und P. Kelly, Acta chem. scand. 20, 2261 (1966).

Durch Umsetzung von Cl_3CSCl mit flüss. NH_3 bei tiefen Temperaturen (-70° bis -75°) in n-Pentan gelang es, das Sulfenamid **1** in Substanz zu isolieren. Zweckmäßig destilliert man nach beendigter Reaktion das überschüssige NH_3 i. Vak. in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle ab, da dieses sonst beim Erwärmen auf ca. -35° in einer heftigen Reaktion mit dem gebildeten Sulfenamid zu undefinierten Zersetzungprodukten weiterreagiert.



Cl_3CSNH_2 ist eine bei Raumtemperatur farblose, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche bei -6° erstarrt. Bei -80° kann es mehrere Wochen unzersetzt aufbewahrt werden. Im Vergleich zu den partiell fluorierten Sulfenamiden $\text{Cl}_2\text{FCSNH}_2$, $\text{ClF}_2\text{CSNH}_2$ bzw. dem perfluorierten F_3CSNH_2 ist es relativ reaktionsträge.

1 setzt sich mit weiterem Cl_3CSCl selbst in Gegenwart von Pyridin oder Trimethylamin als HCl-Fänger nicht zu dem entsprechenden Bis- bzw. Tris(trimethylsulfenyl)-amin um. Das IR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Gruppenfrequenzen der $\text{Cl}_3\text{CS-}^5$ und der NH_2 -Gruppe⁶⁾.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Eigenschaften von Bis(trimethylsulfenyl)-aminen¹⁾, im besonderen von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ ⁷⁾, zeigte sich, daß diese Stoffklasse keinen basischen Charakter mehr besitzt. So läßt sich bei der Darstellung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ (**2**) aus F_3CSNH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und F_3CSCl überschüssiges Trimethylamin nicht gänzlich von **2** abtrennen: durch Destillation erhält man als niedriger siedende Fraktion (Sdp. $76 - 77^\circ$) reines **2**, während eine höher siedende (Sdp. $97 - 99^\circ$) sowohl **2** als auch $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ enthält. Ein ähnliches Phänomen tritt auch bei der Darstellung von $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{N}$ aus F_3CSNH_2 und 2 Mol F_3CSCl in Gegenwart von 2 Mol Pyridin auf. Bei der Aufarbeitung erhält man hier neben unumgesetztem F_3CSCl in geringer Menge **2** und $(\text{F}_3\text{CS})_3\text{N}$; als Hauptmenge jedoch eine höher siedende Fraktion (Sdp. $126 - 128^\circ$), die sowohl **2** als auch Pyridin enthält. Auch durch Destillation bei verschiedenen Drucken erreicht man keine Trennung bzw. Änderung der Zusammensetzung.

Dieses Verhalten legt den Schluß nahe, daß es sich bei den höher siedenden Fraktionen um Addukte handelt; wahrscheinlich wird **2** durch den elektronenziehenden Effekt der beiden F_3CS -Gruppen so stark NH-acid, daß es gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und Pyridin als Säure wirken kann.

Eine potentiometrische Titration im System Dioxan/Wasser ergab für **2** eine Dissoziationskonstante von $1.03 \cdot 10^{-10}$. In reinem Wasser kann sie wegen der Unlöslichkeit von **2** nicht gemessen werden. Der ermittelte Wert ist jedoch qualitativ brauchbar^{8,9)}.

⁵⁾ J. A. A. Ketelaar und W. Vedder, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **80**, 1234 (1961).

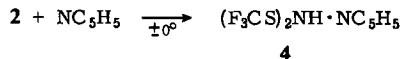
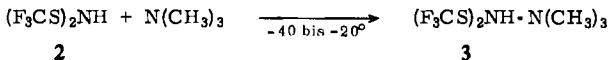
⁶⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektren und chemische Konstitution, 2. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966.

⁷⁾ A. Haas und R. Lorenz, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 33 (1971).

⁸⁾ L. G. Van Uitert und C. G. Haas, J. Amer. chem. Soc. **75**, 451 (1953).

⁹⁾ H. S. Harned und B. B. Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 2nd Ed., Reinhold Publ. Corp., New York 1950.

Reines Bis(trifluormethylsulfenyl)-amin (**2**) ergibt mit stöchiometrischen Mengen Trimethylamin oder Pyridin nach



die flüssigen Addukte 3 und 4, die durch Destillation gereinigt werden können.

3 ist identisch mit der Fraktion vom Sdp.₇₆₀ 97–99°, die bei der Darstellung von **2** aus F₃CNSNH₂ und F₃CSCl in Gegenwart eines (CH₃)₃N-Überschusses erhalten wird; **4** ist identisch mit der Fraktion Sdp.₇₆₀ 126–128° aus der Reaktion von F₃CNSNH₂ mit F₃CSCl in Gegenwart eines Pyridinüberschusses. Analog erhält man aus (F₃CS)(ClF₂CS)NH und (ClF₂CS)₂NH die entsprechenden Trimethylaminaddukte **5** und **6** sowie die Pyridin-Addukte **7** und **8**. Vom höher chlorierten Bis(sulfenyl)-amin (F₃CS)(Cl₂FCS)NH ist bei 0° nur das Pyridin-Addukt ausreichend beständig, um in Substanz isoliert werden zu können. Das Trimethylamin-Addukt zersetzt sich schon bei –20° sehr rasch.



Alle dargestellten Addukte sind im Gegensatz zu den hochschmelzenden Feststoffen der substituierten Ammoniumsalze bei Raumtemp. flüssig. Schon bei 0° zersetzen sie sich allmählich; ihre Unbeständigkeit nimmt mit steigendem Chlorgehalt rasch zu. So gelingt es nicht mehr, Addukte von $(ClF_2CS)(Cl_2FCS)NH$ und $(Cl_2FCS)_2NH$ zu isolieren. Die partiell chlorierten Addukte können deshalb selbst bei vermindertem Druck nicht destilliert werden.

Gleichgültig, ob man **2** mit einem Unter- oder Überschuß an $(CH_3)_3N$ oder C_5H_5N versetzt, erhält man durch Fraktionierung von Falle zu Falle, oder durch Destillation immer die **1 : 1**-Addukte **3** und **4**.

Physikalischer Nachweis der Adduktbildung

Bemerkenswert ist, daß die Bildung der Pyridin-Addukte durch Zutropfen von Pyridin zum Bis(sulfenyl)-amin unter starker Erwärmung erfolgt. Dieses Auftreten einer beträchtlichen Mischungswärme ist ein sicherer Hinweis auf stärkere Veränderungen des molekularen Zustands infolge der Wechselwirkung der Komponenten und kann durch Addukt-Bildung erklärt werden. Da die Trimethylamin-Addukte durch Zusammenkondensieren stöchiometrischer Mengen von Bis(sulfenyl)-amin und

$(\text{CH}_3)_3\text{N}$ und anschließendes langsames Auftauen bei -40° dargestellt werden, kann bei der Bildung von **3**, **5** und **6** eine entsprechende Wärmetönung nicht beobachtet werden.

Molekulargewichtsbestimmungen von **3** und **4** durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergeben nicht die theoretischen, sondern konzentrationsabhängige Werte (Tab. 1 und 2). Da die chlorierten Addukte **5–9** sich relativ rasch zersetzen, wurde bei ihnen auf Molekulargewichtsbestimmungen verzichtet.

Tab. 1. Molekulargewichtsbestimmung von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (**3**)

gelöstes Addukt (g)	Benzol (g)	Molenbruch Addukt	Molenbruch Benzol	ΔT (°C)	Mol.-Gew.	$\frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}}$	Molalität (Mol/kg Lsgm.)
2.220	10.217	0.0579	0.9421	3.438	320.43	0.8621	0.7864
2.220	12.127	0.0493	0.9507	2.996	309.79	0.8917	0.6626
2.020	12.128	0.0450	0.9550	2.782	303.54	0.9101	0.6029
2.220	14.472	0.0416	0.9584	2.600	299.13	0.9235	0.5553
2.220	17.183	0.0353	0.9647	2.280	287.29	0.9616	0.4677
2.220	19.923	0.0306	0.9694	2.036	277.48	0.9956	0.4033
2.220	22.877	0.0268	0.9732	1.811	271.67	1.0169	0.3513
2.220	26.676	0.0230	0.9770	1.601	263.54	1.0482	0.3012
0.833	17.344	0.0134	0.9866	1.003	242.77	1.1379	0.1738
0.833	21.214	0.0110	0.9890	0.842	236.43	1.1684	0.1421
0.833	25.554	0.0092	0.9908	0.736	227.96	1.2119	0.1180

Tab. 2. Molekulargewichtsbestimmungen von $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (**4**)

gelöstes Addukt (g)	Benzol (g)	Molenbruch Addukt	Molenbruch Benzol	ΔT (°C)	Mol.-Gew.	$\frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}}$	Molalität (Mol/kg Lsgm.)
2.748	12.309	0.0556	0.9444	4.027	281.07	1.0540	0.7536
2.748	14.109	0.0489	0.9511	3.585	275.45	1.0755	0.6574
2.748	16.199	0.0429	0.9571	3.204	268.44	1.1036	0.5726
2.748	18.799	0.0372	0.9628	2.851	259.95	1.1396	0.4934
2.748	22.999	0.0306	0.9694	2.407	251.66	1.1772	0.4033
1.431	15.307	0.0241	0.9759	1.950	243.06	1.2188	0.3156
1.431	17.567	0.0211	0.9789	1.731	238.59	1.2416	0.2750
1.431	20.326	0.0183	0.9817	1.533	232.84	1.2723	0.2376
1.431	23.021	0.0162	0.9838	1.389	226.89	1.3057	0.2098

Die Abhängigkeit des beobachteten Molekulargewichts von der Konzentration für die Addukte **3** und **4** ergibt sich aus Abbild. 1.

Bei Molenbrüchen $x_{\text{Add}} < 0.027$ (entsprechend $m_K < 0.04$) dissoziert das Addukt $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ nach



während bei Molenbrüchen $x_{\text{Add}} > 0.027$ (entsprechend $m_K > 0.04$) Assoziation eintritt. Diese kann vom Dipolcharakter des Adduktes her erwartet werden. Das Pyridin-Addukt **4** zeigt bei allen gemessenen Konzentrationen keine Assoziation, jedoch kann eine solche bei entsprechend hohen Konzentrationen ohne weiteres

angenommen werden. 4 ist bei allen gemessenen Konzentrationen stärker dissoziiert als 3. Dieses unterschiedliche Verhalten hat seine Ursache in der geringeren Basenstärke des Pyridins.

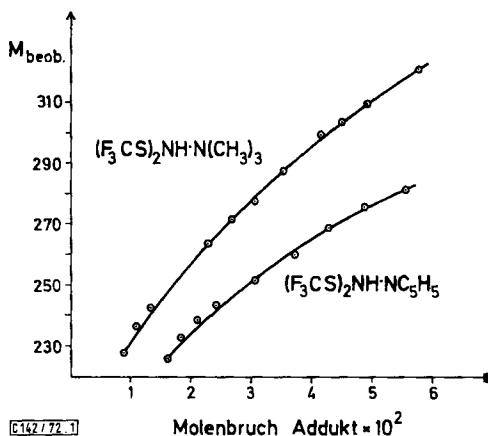
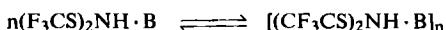


Abbildung. 1. Molekulargewichte von 3 und 4 in Abhängigkeit von der Konzentration

Mit Ausnahme der Fälle, bei denen Assoziation eintritt, ergibt sich der Dissoziationsgrad α nach

$$\alpha = \frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}} - 1$$

aus den Quotienten $M_{\text{theor.}}/M_{\text{beob.}}$ in Tab. 1 und 2. Eine Berechnung der Dissoziationskonstanten ergab für diese keine konstanten Werte, da ja nicht nur das einfache Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, sondern gleichzeitig Assoziation eintritt nach



Die relativ hohen Werte der Trouton-Konstanten von 3 (26.1 cal/Grad · Mol) und 4 (24.2 cal/Grad · Mol) zeigen, daß die Addukte in flüssiger Phase stärker assoziiert sind als im Dampfzustand.

Spektroskopische Beweise der Adduktbildung

Im IR-Spektrum der reinen Bis(sulfenyl)-amine tritt die NH-Valenzschwingungsbande zwischen 3300 und 3400/cm auf¹⁾. Durch die Bildung von Addukten mit Stickstoffbasen über das Proton wird ν_{NH} zu kleineren Wellenzahlen verschoben; im Bereich von 2400–3300/cm tritt eine komplexe, breite Bande auf, die typisch für Ammoniumverbindungen ist und häufig als „Hydrochlorid-Berg“ bezeichnet wird. Interessant ist, daß in den Flüssig-Spektren der Addukte die freie NH-Valenzschwingung nur schwach auftritt. Dies bestätigt, daß die Addukte im unverdünnten, flüssigen Zustand nur zu einem sehr geringen Teil dissoziiert sind. Im Gas-Spektrum von 3 hat die ν_{NH} -Bande bereits eine mittlere Intensität; 3 und vermutlich auch die anderen Addukte sind somit in der Gasphase, ähnlich wie in Lösung, nennenswert

dissoziiert. Ähnliche IR-spektroskopische Befunde erhielten *Flaskerud* und *Shreeve*¹⁰⁾ für die Addukte der schwachen Säure ($K = 1.5 \cdot 10^{-9}$) *N,N*-Bis(trifluormethyl)-hydroxylamin ($(CF_3)_2NOH$ mit Aminen.

Weiter zeigen die IR-Spektren der neu hergestellten Addukte die für die drei Reste F_3CS ¹¹⁾, ClF_2CS ¹²⁾ und Cl_2FCS ¹²⁾ zu erwartenden Gruppenfrequenzen¹⁾ sowie die Banden von $(CH_3)_3N^6$ ¹³⁾ bzw. $C_5H_5N^6$ ¹⁴⁾.

Die 1H -NMR-Signale der NH-Protonen werden in den Addukten nach niedrigerem Feld verschoben, und zwar von 4.5–5.2 ppm bei den reinen Bis(sulfenyl)-aminen nach 9.5–10.2 ppm bei den Addukten. Am Beispiel von **3** konnte durch ^{14}N -Entkopplung gezeigt werden, daß die Linienbreite der Signale der $(CH_3)_3N$ -Addukte nicht auf ^{14}N -Quadrupol-Wechselwirkung zurückzuführen ist, sondern eine Folge einer starken chemischen Wechselwirkung des NH-Protons mit dem Stickstoff des Trimethylamins ist. Beim Pyridin-Addukt **4** wird die Linienbreite des NH-Signals durch ^{14}N -Entkopplung auf die Hälfte reduziert (von 25 Hz auf 12 Hz), was ebenfalls auf chemische Wechselwirkung zurückzuführen ist.

Außerdem zeigt **3** zum Unterschied von **2** weder im ^{14}N -entkoppelten 1H -, noch im ^{19}F -NMR-Spektrum eine H-F-Kopplung. Auch die ^{19}F -NMR-Signale der übrigen Trimethylamin-Addukte **5** und **6** sind nicht durch H-F-Kopplung aufgespalten. Das bedeutet, daß das NH-Proton von **3**, **5** und **6** nicht mehr am Sulfenylamin-Stickstoff gebunden ist, sondern in schnellem Austausch zwischen dem Sulfenylamin-Stickstoff und dem Trimethylamin-Stickstoff hin und her pendelt.

Ebenso verhält sich das Pyridin-Addukt **8**.

Bei den Addukten **4**, **7** und **9** hält sich das Proton mehr am Sulfenyl-Stickstoff auf, da in deren ^{19}F -NMR-Spektren noch HF-Kopplung beobachtet werden kann, wenn auch die Kopplungskonstante J_{HF} kleiner ist als die der entsprechenden Bis(sulfenyl)-amine. Doch weist die Linienbreite des ^{14}N -entkoppelten 1H -NMR-Signals von **4** auf noch vorhandenen schnellen H-Austausch hin.

Diese NMR-spektroskopischen Befunde beweisen die Adduktbildung der Bis(chlorfluormethylsulfenyl)-amine mit $(CH_3)_3N$ und C_5H_5N .

Die Werte der chemischen Verschiebungen in den ^{19}F -NMR-Spektren der Addukte stimmen gut mit denen der reinen Bis(sulfenyl)-amine überein^{1,12,15)}, ebenso auch die 1H -NMR-Absorptionen der Methyl¹⁶⁾ bzw. Pyridin-Protonen¹⁷⁾ mit den in der Literatur angegebenen Werten.

In den Massenspektren der Addukte treten keine Peaks auf, die Fragmenten der Addukte zuzuordnen sind; sie enthalten jedoch Peaks der Komponenten der Addukte und von deren Bruchstücken.

¹⁰⁾ G. G. *Flaskerud* und J. M. *Shreeve*, Inorg. Chem. **8**, 2065 (1969).

¹¹⁾ S. N. *Nabi* und N. *Sheppard*, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3439.

¹²⁾ A. *Haas* und D. Y. *Oh*, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

¹³⁾ E. A. V. *Ebsworth* und N. *Sheppard*, Spectrochim. Acta **13**, 261 (1959).

¹⁴⁾ D. *Cook*, Canad. J. Chem. **39**, 2009 (1961).

¹⁵⁾ A. *Haas* und P. *Schott*, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

¹⁶⁾ H. *Suhr*, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1965.

¹⁷⁾ W. G. *Schneider*, H. J. *Bernstein* und J. A. *People*, Canad. J. Chem. **35**, 1487 (1957).

Beschreibung der Versuche

IR-Spektren wurden in Kapillarschicht mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem Bruker HX-60/5 Spektrometer. Die ^{19}F -NMR-Messungen erfolgten an 90 proz. Lösungen der reinen Substanzen in C_6F_6 als innerem Standard bei 30° . Die chem. Verschiebungen in ppm sind auf CCl_3F umgerechnet. ^1H -NMR-Messungen erfolgten an den reinen Substanzen mit 20 % TMS als innerem Standard (ppm-Werte).

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem CH-5-Varian MAT-Bremen ausgeführt, und zwar bei einer Energie von 70 eV und einer Emission von 100 μA mit Einlaßsystem HTE 150°. In den Tabellen werden nur die für die einzelnen Verbindungen charakteristischen Bruchstücke aufgeführt, nicht jedoch die bei fast allen Verbindungen auftretenden Bruchstücke mit kleineren Massen wie CCl_2F^+ (m/e 101), CClFS^+ (98), CF_2Cl^+ (87), CF_2S^+ (82), CCl_2^+ (82), CICS^+ (79), S_2NH^+ (79), CF_3^+ (69), FCS^+ (63), SNH^+ (47), SN^+ (46), CS^+ (44), Bruchstücke von Trimethylamin, Pyridin und Bruchstücke mit dem ^{37}Cl -Isotop.

Alle neuen Verbindungen sind unlöslich in Wasser; mit organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Äthanol, Äther, Aceton, CHCl_3 , CCl_4 , CCl_3F , Benzol sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie in jedem Verhältnis mischbar. Von den Verbindungen 1, 5, 6, 7, 8 und 9 kann wegen der schnell eintretenden Zersetzung oberhalb Raumtemperatur keine Dampfdruckkurve aufgenommen werden.

Trichlormethansulfensäureamid (1): Unter einem auf -80° gekühlten Intensivkühler wird zu einer Mischung von 10 g (0.53 Mol) flüssigem Ammoniak und 120 ccm getrocknetem n-Pantan bei kräftigem Rühren und Kühlen mit Methanol/Trockeneis-Bad bei -60 bis -70° im Laufe von 1 Stde. eine Lösung von 16.8 g (0.1 Mol) Cl_3CSCl in 35 ccm n-Pantan getropft. Sofort ausfallendes Ammoniumchlorid zeigt die spontan ablaufende Reaktion an. Nach beendetem Zutropfen wird der Intensivkühler auf -30° , das Kühlbad auf -50 bis -55° erwärmt und das überschüssige Ammoniak mit dem Lösungsmittel i. Vak. in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Falle destilliert. (Entfernt man das überschüssige Ammoniak wie bei der Darstellung von $\text{Cl}_2\text{FCSNH}_2$ und $\text{ClF}_2\text{CSNH}_2$ ¹⁾ bei Atmosphärendruck durch Erwärmen des Reaktionskolbens auf ca. -30° , so tritt eine explosionsartige Zersetzung ein, vermutlich durch Reaktion des Ammoniaks mit dem gebildeten CCl_3SNH_2 verursacht. Eine derartige Explosion ist bei einem Ansatz von 1 Mol Cl_3CSCl und 6 Mol NH_3 in CCl_3F beobachtet worden. Sämtliche Glasgeräte gingen dabei völlig zu Bruch.)

Das Reaktionsgemisch wird anschließend mit 75 ccm n-Pantan versetzt. Nach kurzem Umschütteln wird schnell vom unlöslichen NH_4Cl abfiltriert. In einer Tiefkühltruhe kristallisiert das Produkt aus dem Filtrat bei -80° in langen, hellen, sternförmig angeordneten Nadeln aus. Es wird noch dreimal aus n-Pantan umkristallisiert, wobei das n-Pantan vom abgeschiedenen festen Produkt dekantiert wird. Das Produkt wird erneut in frischem n-Pantan gelöst und kristallisiert bei -80° wieder aus. Anschließend wird wiederum dekantiert und das restliche Lösungsmittel i. Vak. bei -40° entfernt. Das hellgelb gefärbte Produkt wird dann bei ziehender Ölpumpe unter gelindem Erwärmen in eine auf -50° gekühlte Falle destilliert: Auswaage 12.6 g (75.8%). Die farblose Substanz von thiophosgen-ähnlichem Geruch schmilzt bei -6° und zersetzt sich bei Raumtemperatur i. Vak. allmählich, an offener Luft sehr schnell unter Braunfärbung und Abscheidung von ölig-harzigen Feststoffen.

$\text{CH}_2\text{Cl}_3\text{NS}$ (166.5) Ber. C 7.22 H 1.21 Cl 63.90 N 8.41 S 19.26
Gef. C 6.83 H 1.53 Cl 63.89 N 8.50 S 19.22

IR (fl.): 3428 (sst), 3323 (st), 3130 (s), 2638 (s), 1598 (sh), 1577 (sh), 1572 (st), 1567 (st), 1560 (sh), 1540 (sh), 1405 (ss), 1072 (ss), 872 (m), 791 (sst), 772 (sst), 750 (sst), 727 (sst), 446/cm (st).

^1H -NMR: breites Signal (95 Hz) δ_{NH_2} 3.80 ppm.

Massenspektrum:

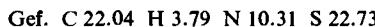
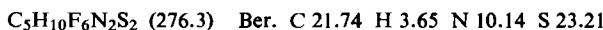
<i>m/e</i>	165	149	130	117	114	95
Bruchstück	M ⁺	CCl ₃ S ⁺	CCl ₂ SNH ₂ ⁺	CCl ₃ ⁺	CCl ₂ S ⁺	CClSNH ₂ ⁺
rel. Häufigkeit	40.6	3.0	100	69.0	22.2	30.5
<i>m/e</i>	82	79	48	47	46	44
Bruchstück	CCl ₂ ⁺	ClCS ⁺	SNH ₂ ⁺	SNH ⁺	SN ⁺	CS ⁺
rel. Häufigkeit	15.6	52.5	54.1	40.6	15.4	30.3

Dissoziationskonstante von (F₃CS)₂NH (2): Proben von 2, gelöst in Dioxan/Wasser, wurden mit carbonatfreier 1*n* NaOH mit einem „Superpotentiographen E 436“ der F. Metrohm titriert, wobei die Zugabe der Natronlauge (1 ccm/5 Min.) und die Aufzeichnung der Titrationskurve automatisch erfolgte. Bei der Titration, in einem thermostatisierten Glasgefäß bei 20° ausgeführt, diente als Meßkette eine Einstab-Glaselektrode EA 121 UX der Fa. Metrohm (0–14 pH, 15–100°). Die Elektrode enthielt eine gesättigte NaCl-Lösung. Die Genauigkeit der zur Eichung verwendeten standardisierten Pufferlösungen betrug für die pH-Werte 1–11 ± 0.02 und für die pH-Werte 12 und 12 ± 0.05 pH-Einheiten.

Zur Titration wurden 2 mMol (CF₃S)₂NH, 1 mMol Perchlorsäure sowie 20 mMol Natriumperchlorat in 100 ccm Dioxan/Wasser (7 : 3) vorgelegt *). Die Dissoziationskonstante K_D wurde aus dem pH-Wert nach Zugabe der Hälfte der äquivalenten Menge NaOH (pH = 9.99) zu 1.03 · 10⁻¹⁰ errechnet.

Bis(trifluormethylsulfeny)-amin-Trimethylamin-Addukt (3)

a) *Darstellung aus F₃CSNH₂ und F₃CSCl mit Trimethylamin im Überschuß:* Unter einem auf -35° gekühlten Rückflußkühler mit aufgesetztem CaCl₂-Trockenrohr werden unter Rühren in eine Lösung von 17.5 g (0.15 Mol) F₃CSNH₂ in 47.2 g (0.8 Mol) (CH₃)₃N bei -50 bis -60° 20.4 g (0.15 Mol) F₃CSCl innerhalb von 30 Min. eingeleitet. Anschließend wird das überschüssige Trimethylamin bei -30 bis -20° i.Vak. in eine auf -196° gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit Eiswasser behandelt, wobei sich das ausgefallene Trimethylammoniumchlorid löst, und das Produkt, verunreinigt mit etwas gelöstem [(CH₃)₃NH]Cl, sich als schwerere flüssige Phase am Boden abscheidet. Diese wird im Scheidetrichter abgetrennt, dreimal mit je 75 ccm Eiswasser geschüttelt, mit Na₂SO₄ getrocknet und zur Reinigung, hauptsächlich zur Abtrennung des gelösten Hydrochlorids, i.Vak. von Falle zu Falle vorfraktioniert. Die bei -50° kondensierte Fraktion wird bei 50 Torr über eine 50-cm-Drehbandkolonne destilliert: 31.4 g (76%). Das Addukt, eine wasserklare Flüssigkeit, siedet bei 51°/100 Torr und besitzt fischartig, stechenden Geruch.



¹⁹F-NMR: s δ_{CF₃} 54.93 ppm.

¹H-NMR: breites Signal (25 Hz) δ_{NH} 9.60 ppm; s δ_{CH₃} 2.26 ppm.

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	217	116	101	82	69	59
Bruchstück	(CF ₃ S) ₂ NH ⁺	CF ₃ S ⁺ =NH	CF ₃ S ⁺	CF ₂ S ⁺	CF ₃ ⁺	(CH ₃) ₃ N ⁺
rel. Häufigkeit	56.9	53.1	2.8	14.0	50.0	43.1

*) ¹⁹F-NMR-Messungen zeigten, daß 2 sich bei den verwendeten Konzentrationen in Gegenwart von HClO₄/NaClO₄ nicht verändert.

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich von 20–97° aufgenommen:

p (Torr)	16.0	29.0	40.0	50.0	67.0	89.0	119.0	135.0	152.0	176.0
T (°C)	20.5	28.8	33.9	38.1	43.4	48.9	54.9	57.4	60.3	63.0
p (Torr)	209.0	254.0	300.0	349.0	400.0	460.0	548.0	623.0	748.0	
T (°C)	67.0	71.5	75.5	79.1	82.5	86.0	90.8	93.5	97.0	

Die gemessenen Werte werden

a) durch die Gleichung $\log p = 9.063 - \frac{2294.91}{T}$ mit einer Verdampfungswärme von –10494.6 cal/Mol, einem extrapolierten Siedepunkt von 98.09° und einer Trouton-Konstanten von 28.27 cal/Grad · Mol

b) durch die Gleichung $\log p = 36.483 - \frac{3628.22}{T} - 9.279 \log T$ wiedergegeben.

Für b) beträgt die Verdampfungswärme am Siedepunkt –9730.9 cal/Mol, die Trouton-Konstante 26.14 cal/Grad · Mol und der extrapolierte Siedepunkt 99.14°.

b) Aus $(F_3CS)_2NH$ (2) und Trimethylamin: In einer Kühlflasche von ca. 20 ccm Inhalt werden i. Vak. unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu 2.17 g (10 mMol) $(F_3CS)_2NH$ (2) 0.59 g (10 mMol) $(CH_3)_3N$ aufkondensiert. Anschließend wird auf –50 bis –40° erwärmt und solange geschüttelt, bis sämtlicher Feststoff geschmolzen ist und sich eine homogene flüssige Phase gebildet hat. Das Produkt wird i. Vak. von Falle zu Falle fraktioniert. Die bei –50° kondensierte Fraktion wird IR-, ^{19}F - und 1H -NMR-spektroskopisch als $(F_3CS)_2NH \cdot (CH_3)_3N$ (3) erkannt und mit dem Addukt nach a) identifiziert.

Bis(trifluormethylsulfenyl)-amin-Pyridin-Addukt (4)

a) Synthese aus F_3CSNH_2 , F_3CSCl und 2 Äquiv. C_5H_5N : Unter einem auf –35° gekühlten Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$ -Trockenrohr werden in eine gerührte Lösung von 17.5 g (150 mMol) F_3CSNH_2 in 23.7 g (300 mMol) Pyridin bei –50 bis –60° 20.4 g (150 mMol) F_3CSCl innerhalb von 30 Min. eingeleitet. Anschließend wird auf 0° erwärmt, mit 100 ccm Eiswasser versetzt und geschüttelt. Dabei löst sich das ausgefallene Pyridiniumchlorid, und das Produkt scheidet sich als schwerere flüssige Phase ab. Sie wird im Scheide-trichter abgetrennt, zur Entfernung des restlichen $[C_5H_5NH]Cl$ dreimal mit je 60–70 ccm Eiswasser geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 50-cm-Drehbandkolonne destilliert: 33.1 g (74.5%) wasserklare Flüssigkeit, die bei 41°/14 Torr siedet und stechenden, pyridinähnlichen Geruch besitzt.

$C_7H_6F_6N_2S_2$ (296.4) Ber. C 28.38 H 2.04 N 9.45 S 21.66

Gef. C 28.80 H 2.17 N 9.60 S 21.54

^{19}F -NMR: d δ_{CF_3} 54.87 ppm, $J_{F-H} = 0.50$ Hz.

1H -NMR: breites Signal (25 Hz) δ_{NH} 9.87 ppm; Multipletts: $\delta_{2,6}$ 8.50, $\delta_{3,5}$ 7.28, δ_4 7.66 (Pyridin-Protonen).

Massenspektrum:

m/e	217	148	101	96	79
Bruchstück	$(CF_3)_2NH^+$	CF_3SNS^+	CF_3S^+	CF_2SN^+	$C_5H_5N^+$
rel. Häufigkeit	42.89	11.53	2.25	6.28	100.0

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich von 40–122° aufgenommen.

p (Torr)	14.0	17.0	26.0	34.0	42.0	56.0	65.0	76.0	84.0	97.0
T (°C)	40.0	43.0	50.0	55.0	58.4	64.0	67.0	70.5	72.5	75.7

p (Torr)	114.0	136.0	152.0	174.0	199.0	222.0	98.0	86.0	76.0
T (°C)	78.5	83.0	85.8	88.8	91.9	93.1	75.8	73.2	69.5
p (Torr)	70.0	54.0	46.0	32.0	22.0	101.0	151.0	201.0	254.0
T (°C)	67.5	64.0	61.5	55.0	48.0	76.1	85.0	90.7	97.8
p (Torr)	303.0	352.0	405.0	446.0	528.0	603.0			
T (°C)	102.5	107.0	110.0	113.5	117.5	122.0			

Die gemessenen Werte werden

- a) durch die Gleichung $\log p = 9.072 - \frac{2473.32}{T}$ mit einer Verdampfungswärme von -11310.5 cal/Mol , einem extrapolierten Siedepunkt von 126.35° und einer Trouton-Konstante von $28.31 \text{ cal/Grad \cdot Mol}$
- b) durch die Gleichung $\log p = 54.74 - \frac{4810.73}{T} - 15.32 \log T$ wiedergegeben.

Nach Gleichung b) ist der extrapolierte Siedepunkt 129.41° . Die Verdampfungswärme am Siedepunkt beträgt -9750.6 cal/Mol ; das entspricht einer Trouton-Konstante von $24.22 \text{ cal/Grad \cdot Mol}$.

b) Aus $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ (2) und Pyridin

Zu 2.17 g (10 mMol) $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH}$ werden unter Rühren bei 0° langsam 0.79 g (10 mMol) Pyridin getropft. Die Kühlung ist notwendig, da sich das Reaktionsgemisch sonst erwärmt, wobei durch teilweise Zersetzung eine Gelbfärbung des Adduktes auftritt. Das Produkt wird bei verminderter Druck fraktioniert destilliert: bei $14 \text{ Torr}/41^\circ$ geht reines $(\text{F}_3\text{CS})_2\text{NH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ (4) über. Sowohl IR- als auch ^{19}F - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen völlig mit denen der oben als 4 identifizierten Substanz überein.

Die Addukte 5–9 werden analog den für die Darstellung von 3 und 4 unter b) beschriebenen Arbeitsmethoden aus stöchiometrischen Mengen Bis(chlorfluormethylsulfenyl)-amin und $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ dargestellt. Alle können infolge leichter Zersetzung nicht mehr destilliert werden; aus diesem Grund wird auf Elementaranalysen der Addukte 5–9 verzichtet, die Charakterisierung erfolgt spektroskopisch.

(Trifluormethylsulfenyl)(chlorfluormethylsulfenyl)-amin-Trimethylamin-Addukt (5): Einwaagen 2.33 g (10 mMol) $(\text{F}_3\text{CS})(\text{ClF}_2\text{CS})\text{NH}$, 0.59 g (10 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$. Fraktionierte Kondensation ergibt 2.77 g (94.8%) 5 als farblose Flüssigkeit von fischartigem, stechendem Geruch.

$^{19}\text{F-NMR}$: Triplet $\delta_{\text{CF}_3} 55.17 \text{ ppm}$; q $\delta_{\text{CF}_2} 41.56 \text{ ppm}$, $J_{\text{CF}_3-\text{CF}_2} = 1.42 \text{ Hz}$.

$^1\text{H-NMR}$: breites Signal (35 Hz) $\delta_{\text{NH}} 9.60 \text{ ppm}$; $\delta_{\text{CH}_3} 2.30 \text{ ppm}$.

Massenspektrum:

m/e	233	148	132	116
Bruchstück	$\text{F}_3\text{CS}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{ClF}_2\text{CS} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	$\text{F}_3\text{CSN}^+ \begin{array}{c} \diagup \\ \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	$\text{ClF}_2\text{CS}^+ = \text{NH}$	$\text{F}_3\text{CS}^+ = \text{NH}$
rel. Häufigkeit	17.8	6.7	9.4	27.8
m/e	101	59	58	
Bruchstück	F_3CS^+	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - \text{H}$	
rel. Häufigkeit	2.8	44.6	100	

Bis(chlordinfluormethylsulfenyl)-amin-Trimethylamin-Addukt (6): Einwaagen 2.18 g (8.7 mMol) $(\text{ClF}_2\text{CS})_2\text{NH}$, 0.52 g (8.7 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

$^{19}\text{F-NMR}$: s δ_{CF_2} 41.50 ppm.

$^1\text{H-NMR}$: breites Signal (35 Hz) δ_{NH} 9.47 ppm; δ_{CH_3} 2.28 ppm.

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	249	214	213	164
Bruchstück	$(\text{CClF}_2\text{S})_2\text{NH}^+$			$\text{CClF}_2\text{SNS}^+$
rel. Häufigkeit	16.1	2.1	16.5	9.5
<i>m/e</i>	132	117	59	58
Bruchstück	CClF_2SN^+	CClF_2S^+	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - \text{H}$
rel. Häufigkeit	80.7	6.4	43.8	100.0

(Trifluormethylsulfenyl)(chlordinfluormethylsulfenyl)-amin-Pyridin-Addukt (7): Einwaagen 2.80 g (12 mMol) $(\text{F}_3\text{CS})(\text{ClF}_2\text{CS})\text{NH}$, 0.95 g (12 mMol) Pyridin.

$^{19}\text{F-NMR}$: t von d δ_{CF_3} 55.26 ppm; q von d δ_{CF_2} 41.77 ppm, $J_{\text{CF}_3-\text{CF}_2} = 1.35$ Hz; $J_{\text{CF}_3-\text{H}} = 0.60$ Hz, $J_{\text{CF}_2-\text{H}} = 0.50$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$: breites Signal (25 Hz) δ_{NH} 9.60 ppm; Multipletts $\delta_{2,6}$ 8.43, $\delta_{3,5}$ 7.19, δ_4 7.58 ppm (Pyridin-Protonen).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	233	197	148	132
Bruchstück				$\text{CClF}_2\text{SNH}^+$
rel. Häufigkeit	40.8	19.3	14.3	18.6
<i>m/e</i>	117	116	79	
Bruchstück	CClF_2S^+	CF_3SNH^+	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$	
rel. Häufigkeit	6.8	59.9	100	

Bis(chlordinfluormethylsulfenyl)-amin-Pyridin-Addukt (8): Einwaagen 2.25 g (9 mMol) $(\text{ClF}_2\text{CS})_2\text{NH}$, 0.71 g (9 mMol) Pyridin.

$^{19}\text{F-NMR}$: s δ_{CF_2} 41.86 ppm.

$^1\text{H-NMR}$: breites Signal (30 Hz) δ_{NH} 10.16; Multipletts bei $\delta_{2,6}$ 8.48; $\delta_{3,5}$ 7.36, δ_4 7.58 ppm (Pyridin-Protonen).

Massenspektrum:

<i>m/e</i>	249	213	164	132
Bruchstück	$(\text{CClF}_2\text{S})_2\text{NH}^+$		$\text{CClF}_2\text{SNS}^+$	CClF_2SN^+
rel. Häufigkeit	25.7	10.5	3.8	39.1
<i>m/e</i>	117	79		
Bruchstück	CClF_2S^+	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$		
rel. Häufigkeit	5.7	100.0		

(Trifluormethylsulfonyl)(dichlorfluormethylsulfonyl)-amin-Pyridin-Addukt (**9**): Einwaagen 2.50 g (10 mMol) ($\text{F}_3\text{CS}(\text{Cl}_2\text{FCS})\text{NH}$, 0.79 g (10 mMol) Pyridin.

$^{19}\text{F-NMR}$: d von d δ_{CF_3} 55.31 ppm; $J_{\text{CF}_3-\text{H}} = 0.46$ Hz; Quintett δ_{CF} 31.40 ppm; $J_{\text{CF}_3-\text{CF}} = J_{\text{CF}-\text{H}} = 1.30$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$: breites Signal (25 Hz) δ_{NH} 9.96 ppm; Multipletts $\delta_{2,6}$ 8.50, $\delta_{3,5}$ 7.31, δ_4 7.68 ppm (Pyridin-Protonen).

Massenspektrum:

m/e	249	214	148	133	116	79
Bruchstück	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \diagdown \\ \text{CCl}_2\text{FS} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{S} \\ \diagup \\ \text{CClFS} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	$\text{CCl}_2\text{FSNH}^+$	CCl_2FS^+	CF_3SNH^+	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$
rel. Häufigk.	18.1	9.0	9.5	5.0	32.5	100.0

[142/72]