

Thiazyl-pentafluorooxotellurat, NSOTeF₅

Reinhard Hoppenheit und Rüdiger Mews*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 11. Januar 1985

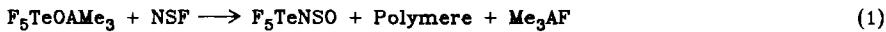
Thiazyl Pentafluorooxotellurate, NSOTeF₅

The title compound **3** is prepared from NSF and B(OTeF₅)₃ or from NS⁺SbF₆⁻ and CsOTeF₅, respectively. **3** is rather unstable and isomerises rapidly to give the known TeF₅NSO (**2**) and polymeric products. F₅TeNSNTeF₅ (**4**) is formed from **2** in the BF₃-catalyzed elimination of SO₂. From **3** and AsF₅, the thiazyl salt NS⁺F₅TeOAsF₅⁻ (**6**) is formed.

Die Zahl der in Substanz isolierten Thiazylverbindungen R—SN ist sehr gering. Neben Thiazylfluorid NSF (**1**)¹⁾ und (CF₃)₂NO—SN²⁾, die in präparativen Mengen in reiner Form dargestellt werden können, wurde lediglich NSCl in der Gasphase bei niederen Drucken nachgewiesen³⁾. Matrixuntersuchungen machen die Existenz von NSBr wahrscheinlich⁴⁾. Hinweise auf die Bildung von CF₃SN in Lösungen liegen vor⁵⁾, Aryl-⁶⁾ und Perfluoralkylvertreter⁷⁾ – als Zwischenprodukt postuliert – verhalten sich in ihren Reaktionen als Sulfenylnitrene. Aufgrund theoretischer Untersuchungen⁸⁾ ist zu erwarten, daß zur Stabilisierung des Thiazylsystems NS—R stark elektronegative, sterisch anspruchsvolle Gruppen R besonders geeignet sind. Ein Ligand, der diese Anforderungen erfüllt, ist die —OTeF₅-Gruppe⁹⁾. Nachfolgend werden Versuche zur Darstellung von F₅TeOSN (**3**) und dessen Folgereaktionen mitgeteilt.

Ergebnisse und Diskussion

Als Weg zur Synthese von Thiazyl-pentafluorooxotellurat (**3**) bietet sich die nucleophile Substitution des schwefelgebundenen Halogens in NSF bzw. (NSCl)₃ (und anschließende Monomerisierung) an, Gl. (1) bis (4).

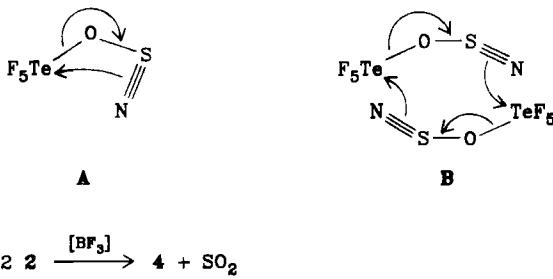


(A = Si, Sn)



Aus der Umsetzung von **1** mit $\text{F}_5\text{TeOAMe}_3$ konnte lediglich das zu dem gewünschten Produkt isomere Sulfinylimin **2** isoliert werden. Die Synthese von **2** aus $\text{F}_5\text{TeNSCl}_2$ und AgO_2CCF_3 ist beschrieben¹⁰⁾. Die Reaktion von **1** mit $\text{B}(\text{OTEF}_5)_3$ liefert das gewünschte **3** neben **2** und dem Schwefeldiimid **4**. Aus $(\text{NSCl})_3$ und $\text{F}_5\text{TeOSiMe}_3$ wurde **2** als einzige flüchtige SN-Spezies in geringen Ausbeuten erhalten. Der effektivste Weg zu **3** führt über das Thiazyl-Kation, bei der Umsetzung mit CsOTeF_5 in flüssigem SO_2 bildet sich das Zielmolekül **3** in hohen Ausbeuten.

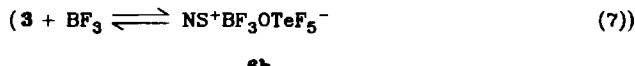
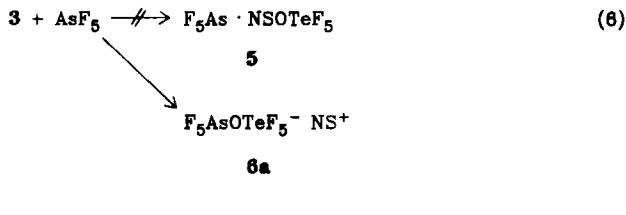
3 ist äußerst instabil, bei -50°C lassen sich die farblosen Kristalle im dynamischen Vakuum sublimieren. In kondensierter Phase tritt bei höheren Temperaturen rasch Umlagerung zu dem Thionylimid **2** ein, daneben werden polymere Produkte gebildet. IR-Spektren von reinem **3** lassen sich nicht erhalten; beim Erwärmen erfolgt quantitativ Zersetzung in der oben angegebenen Weise. Gas-IR-Spektren von **3** aus der Umsetzung (**2**) zeigen neben den Banden, die wir **3** zuordnen ($\nu_{\text{SN}} = 1312.5 \text{ cm}^{-1}$), die Anwesenheit von BF_3 . Dieses legt die Vermutung nahe, daß **3** durch BF_3 in der kondensierten Phase stabilisiert wird. Im Gaszustand liegen beide Komponenten nebeneinander vor. In der Gasphase wurde keine Isomerisierung zu **2** beobachtet. Damit scheidet für die Bildung von **2** ein intramolekularer Mechanismus (**A**) aus, eine Umlagerung entsprechend **B** ist denkbar.



Aus dem Sulfinylimin **2** kann dann als weiterer Folgeschritt BF_3 -katalysiert SO_2 eliminiert werden. Es bildet sich das bisher nicht bekannte Schwefeldiimid **4**. Ähnliche Zersetzungreaktionen wie (5) sind für Organosulfinylimine bekannt¹¹⁾.

Umsetzung von 3 mit Fluor-Lewis-Säuren

Wie wir in einer Reihe von Untersuchungen gezeigt haben, lassen sich Thiazylverbindungen durch Lewis-acide Zentren stabilisieren¹²⁾. Bei Einsatz von AsF_5 bzw. SbF_5 an Stelle von BF_3 erwarteten wir die Bildung stabiler Produkte.



Der elektrophile Angriff der fluorhaltigen Lewis-Säuren erfolgt nicht auf den Thiazylstickstoff. Es tritt Spaltung der S—O-Bindung unter Bildung der Thiazylsalze **6** ein, wie wir aus den IR-Spektren schließen ($\nu_{SN} = 1436 \text{ cm}^{-1}$). Damit verhält sich **3** gegenüber Lewis-Säuren analog zu NSF (**1**). Thiazyltetrafluoroborat ist, ebenso wie **6b**, bei Raumtemperatur in die Komponenten dissoziiert. Die durch Erwärmung von **6b** erhältlichen Gas-IR-Spektren stimmen mit denen aus der Umsetzung (2) überein, ein Beweis dafür, daß es sich in beiden Fällen um das gleiche Produkt handelt.

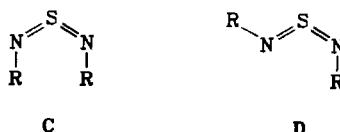
Bis(pentafluor-λ⁶-telluranyl)schwefeldiimid (4)

Das aus der Umsetzung (2) in 15proz. Ausbeute isolierbare Schwefeldiimid läßt sich eindeutig durch das charakteristische IR-Spektrum identifizieren. Der symmetrischen und antisymmetrischen N=S=N-Valenzschwingung werden die Banden bei 1098 und 1202 cm^{-1} (s. Tab. 1) zugeordnet. Im Vergleich zu dem korrespondierenden Sulfinylimin **2** sind die Banden des gekoppelten Schwingungssystems nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Analoges Verhalten ist bei dem Homologen $\text{F}_5\text{SNSO}/\text{F}_5\text{SNSNSF}$ ¹³⁾ beobachtet worden.

Tab. 1. Charakteristische IR- und ^{19}F -NMR-Daten von (Pentafluorchalcogeno)-sulfinyliminen und -schwefeldiimiden

	$\nu_{as}(N=S=A)$	$\nu_{sym}(N=S=A)$	(F _A)	(F _{B_a})	$^2J_{F,F}$
$\text{F}_5\text{S}-\text{NSO}$ ¹³⁾	1278	1132	68.25	76.80	155.2
$(\text{F}_5\text{SN}=)_2\text{S}$ ¹³⁾	1207	1107	71.15	77.70	155.2
2 ¹⁰⁾	1291	1138	—41.2	—33.4	171.7
4	1202	1098	—40.0	—32.3	176.2

Die ^{19}F -NMR-Spektren aller Derivate zeigen das charakteristische AB₄-Aufspaltungs muster. In allen Fällen wird eine Hochfeldverschiebung des zum Stickstoff in *trans*-Stellung gebundenen Fluors beobachtet. Während in Bis(sulfenyl)schwefeldiimiden eine *cis,cis*-Anordnung (C) der Liganden R gefunden wurde¹⁴⁾, ist bei allen anderen Derivaten die *cis,trans*-Konfiguration D ermittelt worden¹⁵⁾. Für **4** ist die Struktur D anzunehmen, aus den NMR-Spektren ergeben sich keinerlei Hinweise auf das Vorliegen von Isomeren.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. — IR-Spektren: Perkin Elmer 325. — Ra-Spektren: Spex 1403 Laser, 15802 cm^{-1} . — ^{19}F -NMR: Bruker WP 80 SY (CFCl₃ int. Stand.). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — Die Ausgangsverbindungen NSF¹⁾, NS⁺SbF₆^{—16)}, B(OTeF₅)₃¹⁷⁾ und CsOTeF₅^{17b)} wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

A. Umsetzung von NSF (1) mit B(OTeF₅)₃: In einer 100-ml-Glasbombe mit Teflonventil und Magnetrührstab werden zu 0.97 g (1.3 mmol) B(OTeF₅)₃ bei -196°C 0.26 g (4.0 mmol) 1 kondensiert. Das Reaktionsgemisch wird auf -35°C erwärmt und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Durch fraktionierende Kondensation (-30, -60, -90, -196°C) i. Vak. lassen sich die Produkte trennen, in der -30°C-Falle befindet sich 4 (0.16 g, 15%), in der -60°C-Falle 2¹⁰⁾ (0.33 g, 29%), bei -90°C wird in geringer Menge BF₃ · TeF₅OSN aufgefangen.

B. Umsetzung von NS⁺SbF₆⁻ mit CsOTeF₅: In einer Trockenbox werden in eine 100-ml-Glasbombe mit Teflonventil und Magnetrührstab 0.812 g (2.2 mmol) CsOTeF₅ und 0.617 g (2.2 mmol) NS⁺SbF₆⁻ gegeben. Bei -196°C werden i. Vak. ca. 20 ml SO₂ als Lösungsmittel hinzukondensiert. Man erwärmt auf -35°C und röhrt bei dieser Temp. 0.75 h. Bei der anschließenden fraktionierenden Kondensation im dynamischen Vakuum verbleiben 0.54 g (87%) 3 in der -90°C-Falle.

Thiazyl-pentafluorooxotellurat (3): ¹⁹F-NMR (in SO₂, CFCl₃ int. Stand.): F_A δ = -37.8, F_{B₄} -32.9; ²J_{A,B₄} 171.9 Hz. - IR (Gas, im Gemisch mit BF₃): 1312.5 m, 810 s, 740 vs, 724 s, 664 w, 619 cm⁻¹ w.

Bis(pentafluor-λ⁶-telluranyl)schwefeldiimid (4): ¹⁹F-NMR (in CH₂Cl₂, CFCl₃ int. Stand.): F_A δ = -40.0, F_{B₄} -32.3; ²J_{A,B₄} 176.2 Hz. - IR (Gas): 1202 s, 1098 m, 725 vs, 715 vs, 665 w, 638 w, 366 m, 323 m, 301 cm⁻¹ m. Ra (fl.): 1088 w, 722 sh, 712 m, 651 vs, 634 sh, 590 w, 546 w, 500 m, 493 m, 486 m, 343 w, 323 w, 304 w, 276 w, 238 w, 224 w, 195 w, 172 w, 128 cm⁻¹ m.

F₁₀N₂STe₂ (505.3) Ber. N 5.54 S 6.35 Gef. N 5.50 S 6.44

C. Umsetzung von 3 mit AsF₅: Zu frisch fraktioniertem 3 (0.1–0.3 g) wird bei -196°C ein Überschuß an AsF₅ kondensiert. Man erwärmt auf -60°C und beläßt 24 h bei dieser Temperatur. Danach wird überschüssiges AsF₅ i. Vak. entfernt. Das Produkt, F₅As-OTeF₅NS⁺ (**6a**), ist ein farbloser Festkörper, der sich bei Raumtemp. langsam zerstellt. - ¹⁹F-NMR (SO₂/CFCl₃): F_A δ = -39.2, F_{B₄} -42.6; ²J_{A,B₄} 186.7 Hz. - IR (KBr-Verreibung; mit Nujol tritt sofort Zersetzung ein): Hauptbande bei 1436 cm⁻¹ (ν_{NS} für NS⁺), eine schwache Bande bei 1373 cm⁻¹ führt von Zersetzungprodukten her (oder dem Isomeren F₅TeOSN-AsF₅?)

AsF₁₀NOSTe (454.6) Ber. N 3.08 S 7.05 Gef. N 3.69 S 8.49

Die Elementaranalyse bestätigt lediglich ein N:S-Verhältnis von 1:1. Die zu hoch bestimmten Werte sind wahrscheinlich auf Zersetzungsreaktionen des extrem hydrolyseempfindlichen Festkörpers unter Abspaltung von AsF₅ zurückzuführen.

¹⁾ ¹²⁾ O. Glemser, H. Schroeder und H. Haeseler, Naturwissenschaften **42**, 44 (1955); Z. Anorg. Allg. Chem. **279**, 28 (1955). - ^{1b)} Übersicht bei O. Glemser und R. Mews, Angew. Chem. **92**, 904 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 883 (1980).

²⁾ H. J. Emeléus und R. J. Poulet, J. Fluorine Chem. **1**, 13 (1971/72).

³⁾ ^{3a)} O. Glemser und H. Perl, Naturwissenschaften **48**, 620 (1961). - ^{3b)} T. Beppu, E. Hirota und Y. Morino, J. Mol. Spectrosc. **36**, 386 (1970).

⁴⁾ S. C. Peake und A. J. Downs, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 859.

⁵⁾ D. Bielefeldt und A. Haas, Chem. Ber. **116**, 1257 (1983).

^{6a)} R. S. Atkinson und B. D. Judkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 832, 833. - ^{6b)} R. S. Atkinson, M. Lee und J. R. Malpass, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 919.

⁷⁾ ^{7a)} W. Bludbus, R. Mews, O. Glemser und G. G. Alange, Isr. J. Chem. **17**, 137 (1978). - ^{7b)} A. Waterfeld, W. Bludbus, R. Mews und O. Glemser, Z. Anorg. Allg. Chem. **464**, 268 (1980). - ^{7c)} W. Bludbus und R. Mews, Chem. Ber. **114**, 1539 (1981).

⁸⁾ C. Zirz und R. Ahlrichs, Inorg. Chem. **23**, 26 (1984).

- ⁹⁾ K. Seppelt, Angew. Chem. **84**, 890 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 877 (1982).
- ¹⁰⁾ H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz und K. Seppelt, Inorg. Chem. **22**, 2183 (1983).
- ¹¹⁾ Z. B. G. Kresze und W. Wucherpfennig, Angew. Chem. **79**, 109 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 149 (1967).
- ¹²⁾ ^{12a)} B. Büß, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **91**, 253 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 231 (1979). — ^{12b)} G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1191 (1980). — ^{12c)} G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, Angew. Chem. **95**, 753 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 723 (1983). — ^{12d)} G. Hartmann, R. Mews und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **252**, 195 (1983).
- ¹³⁾ P. Kricke, I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, Chem. Ber. **114**, 3467 (1981).
- ¹⁴⁾ Z. B. ^{14a)} J. Leitch und S. C. Nyburg, J. Cryst. Mol. Struct. **3**, 337 (1975). — ^{14b)} F. P. Olsen und J. C. Barrick, Inorg. Chem. **12**, 1353 (1973). — ^{14c)} E. M. Holt und S. L. Holt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 36. — ^{14d)} W. Isenberg, R. Mews und G. M. Sheldrick, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck. — ^{14e)} Vgl. auch A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold und K. Guldner, Z. Anorg. Allg. Chem. **513**, 160 (1984).
- ¹⁵⁾ Z. B. V. Busetto, Acta Crystallogr., Sect. B **38**, 665 (1982).
- ¹⁶⁾ ^{16a)} O. Glemser und W. Koch, Angew. Chem. **83**, 145 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 127 (1971); An. Asoc. Quim. Argent. **59**, 143 (1971). — ^{16b)} R. Mews, Angew. Chem. **88**, 757 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 691 (1976).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} F. Sladky, H. Kropshofer und O. Leitzke, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 134. — ^{17b)} H. Kropshofer, O. Leitzke, P. Peringer und F. Sladky, Chem. Ber. **114**, 2644 (1981).

[2/85]