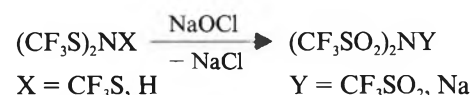


(CF₃S)₂NH^[6] gemäss

Aus dem Natriumsalz kann (CF₃SO₂)₂NH^[2] durch Zugabe von conc. H₂SO₄ freigesetzt und als farblose Kristalle bei 20 °C im Vakuum an einem mit Wasser gekühlten «Finger» isoliert werden.

Das bei 20 °C stabile und hydrolysebeständige (CF₃SO₂)₃N wird auch von HCl-Gas nicht angegriffen. Es ist in polaren Lösungsmitteln wie H₂O, Aceton, Acetonitril und Ether löslich.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionsprodukte ergaben korrekte Elementaranalysen (C,N). IR-Spektren: Die festen Substanzen wurden als KBr-Pressling mit einem Bruker IFS 85 FT-Gerät vermessen. Schwache Banden und Schultern werden bei den Daten nicht aufgeführt. – NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WM 250 FT-Gerät aufgenommen. Als interne Locksubstanz diente (CD₃)₂CO. Interne Standards: Für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren Si(CH₃)₄, für ¹⁹F-NMR-Spektren CFCl₃ (negative Vorzeichen bedeuten Verschiebung zu höherem Feld). – Massenspektren wurden mit einem Varian Mat CH 7 bei 70 eV und einer Emission von 100 µA bei 100 °C registriert. Es werden nur die intensivsten Fragmente aufgeführt.

Tris(trifluormethylsulfonyl)amin: In einem 250 mL-Zweihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter werden 2 g (6.309 mmol) Tris(trifluormethylthio)amin in 30 mL Pentan gelöst. Unter Eiskühlung werden rasch 150 mL wässrige NaOCl-Lösung (14% aktives Chlor) zugetropft, und es wird 3.5 h weitergerührt. Anschliessend wird die wässrige Phase abgetrennt und dreimal mit 50 mL Diethylether ausgeschüttelt. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der farblose feste Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und schliesslich aus Ether umkristallisiert. Ausbeute 1.6 g (61%), Zersetzung oberhalb 79 °C. – ¹⁹F-NMR: δ = -78.30 (s, CF₃SO₂). ¹³C-NMR: δ = 125.37 (q, CF₃), ²J(C-F) = 321.07 Hz. IR: 1350 (m), 1330 (s), 1200 (vs), 1140 (vs), 1065 (s), 999 (m), 745 (m), 590 (m). MS: m/z 413 (10) M⁺, 280 (89) M⁺ - SO₂CF₃, 344 (70) M⁺ - CF₃, 275 (63) M⁺ - 2CF₃, 381 (39) M⁺ - O₂, 133 (100) SO₂CF₃⁺.

Natrium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid: Zur Lösung von 2 g (9.21 mmol) Bis(trifluormethylthio)amin in 60 mL Pentan werden unter Rühren rasch 200 mL NaOCl-Lösung (14% aktives Chlor) zugetropft. Nach 3 h bei 20 °C wird das Reaktionsgemisch wie zuvor beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute 1.4 g (50%) farblose Kristalle, m.p. 253 °C (unter Zersetzung). – ¹⁹F-NMR: δ = -79.3 (s, CF₃SO₂). IR: 1345 (s), 1330 (s), 1210 (vs), 1145 (vs), 1059 (s), 800 (m), 749 (s), 649 (m), 600 (s), 574 (m), 515 (m). MS: m/z 280 (12) M⁺ - Na, 234 (83) M⁺ - CF₃, 133 (92) SO₂CF₃⁺, 69 (100) CF₃⁺.

Bis(trifluormethylsulfonyl)amin: Zu 0.35 g (1.15 mmol) Natrium-bis(trifluormethylsulfonyl)amid in einer Sublimationsapparatur gibt man 1 mL H₂SO₄ (97%). Unter Rühren scheiden sich bei 20 °C/10⁻² Torr farblose Kristalle am Kühlfinger ab. Ausbeute 0.3 g (92%), m.p. 50 bis 51 °C [Lit.^[2]: 49 bis 50 °C]. – ¹H-NMR: δ = 7.59 (s, 1 H) [Lit.^[2]: δ = 7.92]. ¹⁹F-NMR (CDCl₃/CFCl₃): δ = -75.49 (s, 6 F) [Lit.^[2]: δ = -75.97].

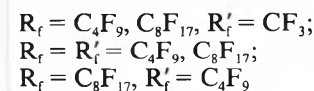
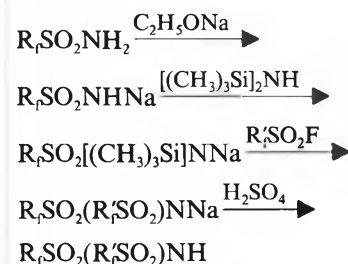
Eingegangen am 2. März 1986 [FC 56]

Synthese und Eigenschaften von Tris(trifluormethylsulfonyl)amin

Alois Haas* und Christiane Klare

Abstract: Tris(trifluoromethylthio)amine dissolved in pentane is oxidized by sodium hypochlorite at 0 °C (3.5 h) to (CF₃SO₂)₃N. Similarly the known (CF₃SO₂)₂NNa is prepared from (CF₃S)₂NH. Actually (CF₃SO₂)₃N is the first tertiary sulfonamide at all.

Die Synthese von Bis(perfluoralkylsulfonyl)aminen gelang erstmals^[1] durch Umsetzung von R_fSO₂[(CH₃)₃Si]NNa mit R'_fSO₂F gemäss



Nach diesem Verfahren konnte auch (CF₃SO₂)₂NH synthetisiert werden^[2]. Die analoge Perfluorphenylverbindung (C₆F₅SO₂)₂NH war schon vorher aus C₆F₅SO₂Cl und (NH₄)₂CO₃ über die Zwischenstufe (C₆F₅SO₂)₂NNH₄ erhalten worden^[3].

Starke Oxidationsmittel wie conc. H₂SO₄/CrO₃ wandeln C-gebundene CF₃S- in CF₃SO₂-Gruppen um, wie am Beispiel von 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylthio)pyrrol gezeigt werden konnte. Setzt man das Pyrrolderivat mit 97proz. H₂SO₄/CrO₃ bei 20 °C (12 h) um, so erhält man über nicht charakterisierte Zwischenstufen 2,3,4,5-Tetrakis(trifluormethylsulfonyl)pyrrol in guter Ausbeute^[4].

Wir haben nun gefunden, dass sich (CF₃S)₃N^[5] im Zweiphasensystem Pentan/Wasser mittels NaOCl bei 0 °C in guter Ausbeute zum bisher unbekanntem (CF₃SO₂)₃N oxidieren lässt. Dieses einfache Verfahren ermöglicht auch die einstufige Synthese von (CF₃SO₂)₂NNa aus

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 1021 48, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

- [1] J. N. Meussdoerffer, H. Niederprüm, *Chem. Ztg.* 96 (1972) 582.
- [2] J. Foropoulos, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3720.
- [3] P. Robson, T. A. Smith, R. Stephens, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.* (1963) 3692.
- [4] A. Haas, C. Klare, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4588.
- [5] A. Haas, P. Schott, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3407.
- [6] A. Haas, R. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 385 (1971) 33.