

Neue, einfachere Synthese von Thiazylfluorid**

Alois Haas* und Matthias Rieland

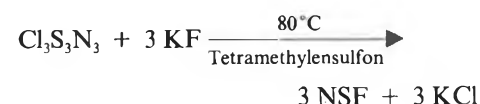
Abstract: A convenient simplified method for the large-scale preparation of $\text{N}\equiv\text{S}-\text{F}$ in high yield and purity is described. Raman and ^{14}N -NMR spectroscopical data are provided.

Die bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von NSF liefern entweder schwer trennbare Produktgemische und geringe Ausbeuten, oder es werden aufwendige Apparaturen und komplizierte Arbeitstechniken benötigt. So entsteht bei der Fluorierung von S_4N_4 mit AgF_2 ein Gemisch, aus dem nur wenig NSF isoliert werden kann^[1, 2]. Höhere Reinheit des

Rohprodukts und bessere Ausbeuten (35–47%) werden bei Verwendung von HgF_2 anstelle von AgF_2 erreicht^[3]. Die Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNX}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) mit SF_4 im grossen Überschuss liefert zwar Ausbeuten von 70% NSF, doch gelingt dessen Trennung von SF_4 erst nach viermaligem Fraktionieren^[4]. Auch die Thermolyse von $\text{FC(O)N}=\text{SF}_2$ bei 190°C ^[5] oder bei 0°C in Gegenwart von CsF ^[6] liefert nur geringe Mengen von NSF. Präparativ brauchbare Mengen lassen sich in guter Ausbeute durch Zersetzung von $\text{Hg}(\text{NSF}_2)_2$ bei $100\text{--}140^\circ\text{C}$ im Vakuum herstellen, aber die Ausgangsverbindung ist nur in einer mehrstufigen Synthese unter Verwendung von SF_4 im Autoklaven (Erzeugung von FC(O)NSF_2) zugäng-

lich^[7]. Die Kationenaustauschreaktion von $[\text{SN}]^{\oplus}[\text{AsF}_6]^{-}$ mit CsF eignet sich wiederum nur zur Präparation geringer Mengen NSF^[8]. Ähnliches gilt für die Fluorierung von gasförmigem NSCl mit CsF bei 110°C ^[9].

Einfacher und besser lässt sich NSF für präparative Zwecke in einer Eintopfreaktion aus Tris(thiazylchlorid)^[10] wie folgt herstellen:



Die Umsetzung verläuft mit ca. 70% Ausbeute. Nach einmaliger fraktionierender Kondensation und anschliessender Entfernung von in Spuren vorhandenem Chlor mit Quecksilber ist das Produkt frei von Verunreinigungen. Dieses Verfahren erleichtert den Zugang zum präparativ zunehmend wichtigen Thiazylfluorid erheblich.

Arbeitsvorschrift:

In einem ausgeheizten 200-mL-Kolben werden unter Schutzgas 100 g (1.726 mol) getrocknetes Kaliumfluorid und 14.0 g (57.3 mmol) Tris(thiazylchlorid)^[10] in 80 mL wasserfreiem Tetramethylsulfon suspendiert. Der Kolben wird über drei Kühlfallen (U-Rohr; -78°C , -125°C , -196°C) an eine Vakuum-

*Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. M. R. dankt für ein Promotionsstipendium.

apparatur angeschlossen und sein Inhalt unter Rühren im dynamischen Vakuum schnell auf 80–85°C erwärmt. Die Gasentwicklung beginnt nach ca. 10 min und ist nach 2 h beendet, wobei das Rohprodukt in die auf –125°C gekühlte Falle kondensiert wird. Dieses Kondensat wird 30 min auf –50°C erwärmt und erneut über drei Kühlfallen (–78°C, –125°C, –196°C) fraktionierend kondensiert. Das Spuren von Chlor enthaltende NSF befindet sich in der auf –125°C gekühlten Falle und wird zur Reinigung auf Quecksilber kondensiert und so 30 min bei 0°C gerührt. Schliesslich wird das Produkt in Glasröhrchen kondensiert und in flüssigem Stickstoff aufbewahrt. Ausbeute: 7.7 g (68.9%). – IR (Gas): 1372 (st), 640 (sst), 366 (st) cm^{-1} . Diese Banden stimmen mit Literaturangaben^[11] überein. – Raman (fest, –196°C): 1385 (st), 650 (w), 380 (m) cm^{-1} . – ¹⁹F-NMR: $\delta = 238.5$ (CFCl_3 int.) [+234^[4];

+233.9 (CFC_3 ext.)^[11]]. – ¹⁴N-NMR: $\delta = -115.5$ (CH_3NO_2 ext.), gemessen als 15proz. Lösung in C_6D_6 .

Eingegangen am 17. Dezember 1987 [FC 125]

- [1] O. Glemser, H. Schröder, H. Haeseler, *Naturwissenschaften* 42 (1955) 44; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 279 (1955) 28; O. Glemser, H. Schröder, *ibid.* 284 (1956) 97.
- [2] O. Glemser, H. Richert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307 (1961) 313.
- [3] O. Glemser, H. Meyer, A. Haas, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1704.
- [4] R. Appel, E. Lassmann, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2246.
- [5] A. F. Clifford, C. S. Kobayashi, J. H. Stanton, *Abstr. Symp. Covalent Inorganic Fluorine Compounds*, 148th National Meeting of the American Chemical Society, Chicago (1964); zitiert in Ref.^[6].
- [6] J. K. Ruff, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1787.
- [7] O. Glemser, R. Mews, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1523; R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* 24 (1986) 16.
- [8] A. Apflett, A. J. Banister, D. Biron, A. G. Kendrick, J. Passmore, M. Shriver, M. Stojanac, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4451.
- [9] A. J. Banister, R. G. Hey, J. Passmore, M. N. Sudheendra Rao, *J. Fluorine Chem.* 21 (1982) 429.
- [10] W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* 9 (1967) 107.
- [11] H. Richter, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 307 (1961) 328.