

## Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Trifluormethylazosulfonylmethan $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$

Preparation and Spectroscopic Characterization of Trifluoromethylazosulfonylmethane  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$

Rolf Minkwitz; Jens Jakob

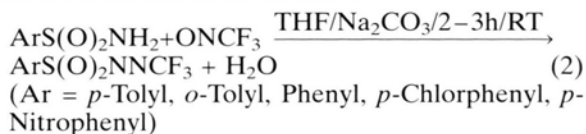
Universität Dortmund, Fachbereich Chemie, Anorganische Chemie, Postfach 50 05 00, D-44221 Dortmund

Professor Alois Haas zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **52b**, 135–137 (1997); eingegangen am 21. Oktober 1996

Trifluormethylazosulfonylmethane, Preparation, Vibrational Spectra, NMR Spectra

The reaction of trifluoronitrosomethane with  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as a base in THF gives the yellow liquid  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$ , m.p. 18 °C, which was characterized by vibrational and NMR spectra.



Mit Hilfsbasen wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KOH, NaOH,  $\text{CaH}_2$  oder Pyridin erfolgt eine Erhöhung der Basizität des Säureamid-Stickstoffs. Ebenfalls spielt die mesomerie-stabilisierende Wirkung des Phenylrestes eine Rolle.

Erst kürzlich gelang unter so modifizierten Bedingungen die Kondensation von Trifluornitrosomethan mit *N,N*-Dimethylsulfonamid und es wurde die Kristallstruktur von Trifluormethylazosulfon-*N,N*-dimethylamid bestimmt [5]. Im Folgenden wird über die Kondensationsreaktion von Trifluornitrosomethan mit dem einfachsten Alkylsulfonamid, dem Methansulfonamid, berichtet.

### Experimentelles

$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$  (Jansen) wird aus Ethanol umkristallisiert, THF und Diethylether über Na-Draht destilliert und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MgSO}_4$  bei 50 °C im Hochvakuum getrocknet. Trifluornitrosomethan wird in Anlehnung an die Literaturvorschrift hergestellt [6]. Die Synthese wird an einer Standardvakuumapparatur durchgeführt. Die Handhabung nicht flüchtiger Stoffe erfolgt unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ).

#### Darstellung von $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$

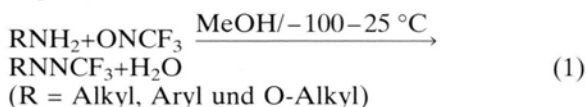
In ein 50 cm<sup>3</sup>-Glasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. Young) werden 170 mg (2 mmol)  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$  und 212 mg (2 mmol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 8 ml THF vorgelegt, auf -196 °C gekühlt und 198 mg (2 mmol)  $\text{CF}_3\text{NO}$  zukondensiert. Anschließend erwärmt man auf 0 °C, rührt 12 h und entfernt das Lösungsmittel bei -30 °C im Hochvakuum. Zum gelben Rückstand werden 30 ml abs. Ether hinzugegeben und nach 1 h Rühren die Lösung bei R. T. unter Schutzgas filtriert. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und nochmaliger Filtration wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei -30 °C entfernt.

Man erhält  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$  in nahezu quantitativer Ausbeute als gelben, kurzzeitig luft- und hydrolysestabilen Feststoff, welcher in  $\text{CCl}_4$ , Diethylether und THF sehr gut löslich ist und bei 18 °C unter Zersetzung schmilzt.

Die Aufnahme des IR-Spektrums erfolgt zwischen Si-Fenstern an einem Bruker FT-IR-Spektrometer IFS 113v.

### Einleitung

Trifluornitrosomethan ist als Edukt für Kondensationsreaktionen mit primären Aminen schon länger bekannt und gut untersucht [1–3]. Die Bildung von Trifluormethylazo-Verbindungen kann allgemein nach Gl. 1 beschrieben werden.



1968 berichteten jedoch Makarov *et al.*, daß Amide und Urethane mit Trifluornitrosomethan keine Kondensationsreaktionen eingehen. Erklärt wurde dies mit einer zu geringen Basizität des Amid-Stickstoffs gegenüber dem positiv polarisierten Stickstoff im Trifluornitrosomethan [3].

Arylsulfonamide konnten 1982 von A. Sekiya und T. Umamoto unter modifizierten Bedingungen mit Trifluornitrosomethan zur Kondensation gebracht werden [4] (Gl. (2)).

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Minkwitz.

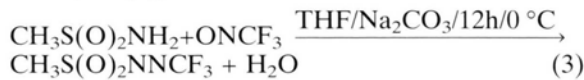


Das Ramanspektrum wird unter Schutzgasatmosphäre in einer Tieftemperaturküvette aus Duranglas [7] bei  $-78^\circ\text{C}$  an einem Jobin Yvon T 64000 mit einer Anregung von  $\lambda = 514.5\text{ nm}$  durch einen  $\text{Ar}^+$ -Laser (Spectra Physics) gemessen.

Die NMR-Spektren der in  $\text{CCl}_4$  gelösten Substanz werden bei  $0^\circ\text{C}$  an einem AM 300 der Fa. Bruker gegen F11, TMS und  $\text{MeNO}_2$  als interne Standards registriert.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Trifluornitrosomethan mit Methylsulfonamid in  $\text{THF}/\text{Na}_2\text{CO}_3$  führt zur Bildung von gelbem Trifluormethylazosulfonylmethan (Gl. (3)).



Die Azo-Verbindung ist bei  $-15^\circ\text{C}$  in geschlossenen Gefäßen unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas unbegrenzt zersetzungsfrei haltbar. Bei Raumtemperatur erfolgt langsame Zersetzung in nicht identifizierte Produkte.

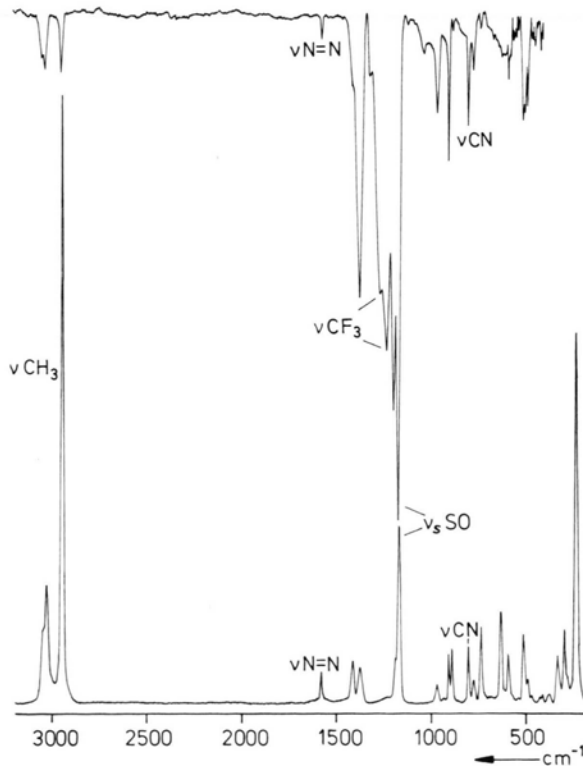


Abb. 1. IR- und Raman-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NNCF}_3$ .

### Schwingungsspektren

Abb. 1 zeigt das IR- und Raman-Spektrum von  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$ . Die registrierten Frequenzen sind in Tab. I zusammengefaßt und denen von  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$  [8] vergleichend gegenübergestellt.

Der neu geknüpften N-N-Doppelbindung wird die Bande bei  $1573\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet. Diese liegt damit im Bereich der literaturbekanntesten Werte ( $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ ) für diesen Bindungstyp [4,9,10]. Die  $\text{CF}_3$ -Valenzschwingungen werden bei  $1266$  und  $1229\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Im typischen Bereich von  $733, 629$  und  $590\text{ cm}^{-1}$  liegen die Frequenzen der  $\text{CF}_3$ -Deformationsschwingungen. Die C-N-Valenzschwingung,  $\alpha$ -ständig zur  $\text{CF}_3$ -Gruppe, wird im Erwartungsbereich bei  $795\text{ cm}^{-1}$  registriert [11].

### NMR-Spektren

Die Signale der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren sind in Tab. II zusammengefaßt. Im  $^1\text{H}$ -

Tab. I. Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$  [7] und  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$ .

| $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NH}_2$ |         | $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$ |         | Zuordnung            |                                |
|--|---------|--|---------|----------------------|--------------------------------|
| IR   | RA      | IR   | RA      |                      |                                |
| 3332 vs                                      | 3333 m  |  |         | $\nu_{\text{as}}$    | $\text{NH}_2$                  |
| 3265 vs                                      | 3249 s  |  |         | $\nu_{\text{s}}$     | $\text{NH}_2$                  |
| 3020 s                                       | 3018 s  | 3025 m   | 3029 s  | $\nu_{\text{s}}$     | $\text{CH}_3$                  |
| 2938 m                                       | 2934 vs | 2941 m   | 2945 vs | $\nu_{\text{s}}$     | $\text{CH}_3$                  |
| 1580 m                                       | n.b.    |  |         | $\delta$             | $\text{NH}_2$                  |
|  |         | 1573 m   | 1578 m  | $\nu$                | $\text{N}=\text{N}$            |
| 1417 w                                       | 1411 m  | 1411 sh  | 1415 m  | $\delta_{\text{as}}$ | $\text{CH}_3$                  |
|  |         | 1369 vs  | 1378 m  | $\delta$             | $\text{CH}_3$                  |
| 1333 vs                                      | 1313 m  | 1325 sh  | n.b.    | $\nu_{\text{as}}$    | $\text{SO}_2$                  |
|  |         | 1266 vs  | n.b.    | $\nu$                | $\text{CF}_3$                  |
|  |         | 1229 vs  | n.b.    | $\nu$                | $\text{CF}_3$                  |
|  |         | 1194 vs  | 1191 sh | $\delta$             | $\text{CH}_3$                  |
| 1144 vs                                      | 1131 vs | 1171 vs  | 1171 s  | $\nu_{\text{s}}$     | $\text{SO}_2$                  |
|  |         | 1040 w   | n.b.    | $\delta$             | $\text{CH}_3$                  |
| 989 vs                                       | 989 vw  | 966 m  | 970 w   | $\delta$             | $\text{CH}_3$                  |
| 882 s  | 879 m   | 907 s  | 905 m   | $\nu$                | SN                             |
|  |         | 801 s  | 804 m   | $\nu$                | CN                             |
| 777 vs                                       | 768 m   | 775 m  | 777 w   | $\nu$                | CS                             |
|  |         | 733 w  | 734 s   | $\delta$             | $\text{CF}_3$                  |
| 686 s  | n.b.    |  |         | $\delta$             | SNH                            |
|  |         | 629 w  | 633 s   | $\delta$             | $\text{CF}_3$                  |
|  |         | 590 m  | 592 m   | $\delta$             | $\text{CF}_3$                  |
| 532 s  | 532 s   | 513 s  | 513 s   | }                    | $\delta\text{CF}_3$ ,          |
|  |         | 507 sh   | 503 sh  |                      | $\delta\text{SO}_2$ ,          |
| 492 s  | 492 m   | 488 m  | 488 sh  |                      | $\delta\text{CSO}_2\text{N}$ , |
|  |         | 465 w  | 465 vw  |                      | Gitter-                        |
| 432 m  | 431 vw  | 420 w  | 420 vw  |                      | und                            |
|  | 412 vw  | 405 w  | 405 vw  | Gerüst-              |                                |
|  | 331 s   |  | 327 m   | schwin-              |                                |
|  |         |  | 291 s   | gungen               |                                |
|  |         |  | 225 sh  |                      |                                |

n.b. = nicht beobachtet.

Tab. II.  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten [ppm] von  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{NNCF}_3$  in  $\text{CCl}_4$  bei 298K.

| $^1\text{H}$ | $^{13}\text{C}$   | $^{19}\text{F}$ | $^{14}\text{N}$    | Zuordnung   |
|--------------|-------------------|-----------------|--------------------|---|
| 3,16 s       | 34,4 s<br>120,1 q | -68,9 s         | 126,5 s<br>182,3 s | $\text{CH}_3$<br>$\text{CF}_3$<br>$\text{S}(\text{O})_2\text{N}=\text{NCF}_3$ |

Verwendete Abkürzungen: s Singulett, q Quartett.

NMR-Spektrum wird nur das Signal der  $\text{CH}_3$ -Gruppe beobachtet. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 für die  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppierungen. Das Signal der  $\text{CF}_3$ -Gruppe wird bei  $\delta = 120,1$  ppm als Quartett mit einem Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 und einer

Kopplungskonstanten  $^1J(^{19}\text{F}-^{13}\text{C}) = 278$  Hz gemessen [11].

Erwartungsgemäß findet man im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe.

Im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum werden für die Azo-Gruppe 2 Signale gleicher Intensität beobachtet. Ihre Zuordnung erfolgt anhand der elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten [12]. Der stärkere Elektronenzug der  $\text{CF}_3$ -Gruppe am  $\alpha$ -ständigen N-Atom bewirkt eine Hochfeldverschiebung des Signals gegenüber dem N-Atom an der  $\text{SO}_2$ -Gruppe. Beide Signale liegen im Erwartungsbereich für Azo-Verbindungen [12].

#### Dank

Wir danken den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] S. P. Makarov, A. Ya. Yakubovich, V. A. Ginsburg, A. S. Filatov, M. A. Englin, N. F. Privezentseva, T. Ya. Nikofova, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **141**, 357 (1961).
- [2] D. A. Barr, R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1965**, 3416 (1965).
- [3] S. P. Makarov, A. Ya. Yakubovich, A. S. Filatov, M. A. Englin, T. Ya. Nikofova, Zh. Obshch. Khim. **38**, 695 (1968).
- [4] A. Sekiya, T. Umemoto, Chemistry Letters **1982**, 1519 (1982).
- [5] R. Minkwitz, J. Jakob, A. Kornath, H. Preut, Z. Naturforsch. **51b**, 557 (1996).
- [6] T. Umemoto, H. Tsutsumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 631 (1983).
- [7] A. Werner, Dissertation, Universität Dortmund (1988).
- [8] A. Blaschette, H. Bürger, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 104 (1970).
- [9] V. A. Ginsburg, A. N. Medvedev, M. F. Lebedeva, M. N. Vasil'eva, L. L. Martynova, Zh. Obshch. Khim. **37**, 611 (1967).
- [10] Le Fevre, R. L. Werner, Austral. J. Chem. **10**, 26 (1957).
- [11] G. Bolte, A. Haas, J. Fluor. Chem. **26**, 69 (1984).
- [12] M. Witanowski, G. A. Webb, Nitrogen NMR, 1. Auflage, Plenum Press, London, New York (1973).