

Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm

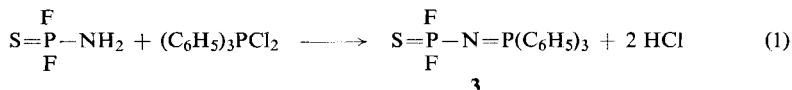
## Darstellung und Charakterisierung von Thiophosphorylverbindungen mit P=N-Doppelbindung<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 20. Dezember 1968)

Durch Umsetzung von Thiophosphoryldihalogenid-amiden  $\text{SPX}_2\text{NH}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}$ ) mit  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{PCl}_2$ ,  $\text{R}_2\text{PCl}_3$  und  $\text{RPCl}_4$  ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) entstehen die neuen Verbindungen 1–15. Die Verbindungen 10–15 sind die ersten monomeren Vertreter mit einer  $\text{N}=\text{PF}_3$ - bzw.  $\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$ -Gruppe. Die Reaktion von Thiophosphorylfluoridbromid mit Ammoniak bei  $-80^\circ$  in Diäthyläther ergibt das Thiophosphorylfluoridbromid-amid,  $\text{SPFBrNH}_2$  (16). Eine neue Darstellung für  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  durch Fluorierung von  $\text{SPCl}_2\text{NH}_2$  mit  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$  wird beschrieben. Die IR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert, charakteristische Banden zugeordnet und Substituenteneinflüsse untersucht.  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-, IR- und Massenspektren werden mitgeteilt.

Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von Thiophosphoryldihalogenid-amiden durch Umsetzung von Thiophosphorylhalogeniden mit Ammoniak bei  $-80^\circ$  in Diäthyläther. Die so erhaltenen Thiophosphoryldihalogenid-amide lassen sich mit  $\text{PCl}_5$  in einer „Kirsanov-Reaktion“ unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung zu den entsprechenden *N*-Trichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amiden umsetzen<sup>2)</sup>. Zu den entsprechenden Arylphosphorverbindungen gelangt man, wenn man Thiophosphoryldihalogenid-amide mit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{PCl}_{5-n}$ -Verbindungen reagieren läßt, z. B.:



Enthält das Molekül mehrere reaktionsfähige Chloratome, wie z. B.  $\text{RPCl}_4$ , so reagieren bei diesen Umsetzungen nur 2 Chloratome unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung. Die entstandenen Arylphosphorverbindungen 1–9 sind destillierbare bzw. sublimierbare Verbindungen, die wesentlich weniger luft- und feuchtigkeitsempfindlich als die entsprechenden Ausgangsverbindungen sind.

Bei der Umsetzung von  $\text{PF}_5$  mit Aminen oder Spaltungsreaktionen mit  $\text{PF}_5$  an Silicium-Stickstoff-Verbindungen entstanden stets Fluor-1.3.2.4-diazadiphosphetidine<sup>3–5)</sup> (Gl. (2) und (3)).

<sup>1)</sup> Phosphorverbindungen, XXVIII. Mittel.–XXVII. Mittel.: H. W. Roesky und L. F. Grimm, Inorg. nucl. Chem. Letters 5, 13 (1969).

<sup>2)</sup> H. W. Roesky, Chem. Ber. 101, 3679 (1968).

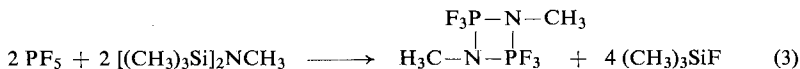
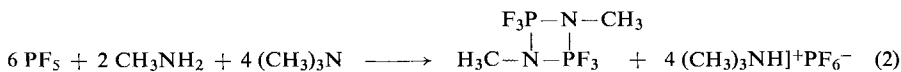
<sup>3)</sup> G. C. Demitras, R. A. Kent und A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1967, 1712.

<sup>4)</sup> J. J. Harris und B. Rudner, J. org. Chemistry 33, 1392 (1968).

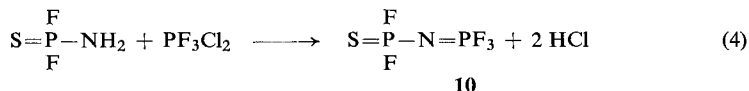
<sup>5)</sup> G. J. Derkach, J. N. Shmurova, A. V. Kirsanov, W. J. Schewtschenko und H. S. Schtysanek, Phosphazo-Verbindungen, Kiew 1965; M. Becke-Goehring, Fortschr. chem. Forsch. 10, 207 (1968).

Tab. I. Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

	Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr	Schmp.	$\nu(\text{P}=\text{N})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	78	114–117°/ 0.05–0.01		1302.5
2	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70	165–170°/ 0.05–0.01		1304
3	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	50		147°	1305.5
4	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	65	120–122°/0.01		1290
5	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	68	205–215°/0.05		1292
6	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	45		159°	1302
7	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	65	165–166°/ 0.05–0.01		1276
8	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	62	205–215°/0.01	44°	1282
9	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Cl} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	42		172°	1301
10	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{F} \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	54	32°/214		1430
11	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{F} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	40	31°/58		1415
12	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{F} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	35	41°/25		1400
13	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	10	31°/37		1400
14	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	30	35°/14		1385
15	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	43	40°/0.05–0.01		1365
16	$\begin{array}{c} \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{NH}_2 \\ \text{Br} \end{array}$	34	39°/0.05–0.01		

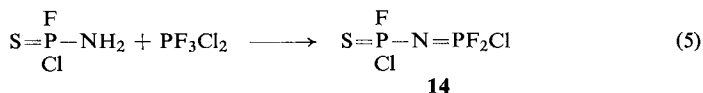


In diesen cyclischen Verbindungen tritt der Phosphor stets mit der Koordinationszahl 5 auf. Läßt man dagegen Thiophosphoryldihalogenid-amide mit  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  reagieren, so erhält man monomere Verbindungen mit der Koordinationszahl 4, z. B.



Diese Verbindungen lassen sich darstellen, wenn man die Thiophosphoryldihalogenid-amide in einer Quarzkondensationsfalle bei  $-20^\circ$  mit  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  im Unterschub umsetzt; die Produkte (**10–12**) lassen sich unter reduziertem Druck destillieren, rauchen an der Luft und zersetzen sich explosionsartig mit Wasser.

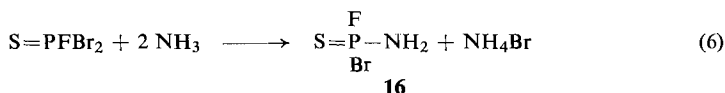
Setzt man dagegen  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  im Überschuß ein, so erhält man ein Chlordifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amid, z. B.



Dieser Reaktionsablauf ist noch nicht untersucht worden, als Nebenprodukt entsteht ein farbloser Festkörper wechselnder Zusammensetzung. Zu den gleichen Verbindungen **13–15** gelangt man, wenn die vorher beschriebenen Produkte **10–12** mit  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$  umgesetzt werden, wobei man als Nebenprodukt einen farblosen Festkörper erhält, der noch nicht charakterisiert wurde. Außerdem ist zu erwähnen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Substitution von Fluor gegen Chlor an der  $\text{N}=\text{PF}_3$ -Gruppe in den Verbindungen **13–15** zunimmt.

*Kirsanov*<sup>5)</sup> hat darauf hingewiesen, daß bei den entsprechenden  $\text{XN}=\text{PCl}_3$ -Derivaten Monomere oder Dimere auftreten, was im wesentlichen von der Elektronegativität des Liganden X und damit von der Basizität des Stickstoffs abhängt. Diese Erklärung läßt sich auch auf die entsprechenden  $\text{N}=\text{PF}_3$ -Verbindungen übertragen, während in unserem speziellen Falle eine Konjugation über das  $\text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}$ -System nicht ausgeschlossen werden kann.

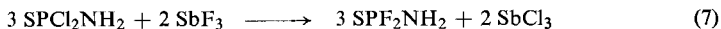
Weiter setzten wir Thiophosphorylfluoriddibromid,  $\text{SPFBr}_2$ , bei  $-80^\circ$  in Diäthyläther mit Ammoniak zum Thiophosphorylfluoridbromid-amid<sup>1)</sup> um:



Das entstehende  $\text{NH}_4\text{Br}$  wird unter trockenem Stickstoff abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand unter reduziertem Druck fraktioniert

destilliert.  $\text{SPFBrNH}_2$  ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich nach längerem Stehenlassen unter Abscheidung eines farblosen Festkörpers wechselnder Zusammensetzung zersetzt.

Bisher konnte Thiophosphoryldifluorid-amid,  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ , durch Ammonolyse von Thiophosphoryltrifluorid dargestellt werden<sup>2)</sup>. Diese Verbindung ist ebenfalls zugänglich durch Fluorierung von Thiophosphoryldichlorid-amid mit  $\text{SbF}_3$  gemäß Gl. (7):



Die Ausbeuten an  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  konnten durch Zusatz von  $\text{SbCl}_5$  als Katalysator bei der Fluorierung erhöht werden. Das entstandene  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  muß sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden, da es leicht zu anderen Thiophosphorylhalogeniden dismutiert. Die Reaktion wird deshalb unter reduziertem Druck ausgeführt.

### IR-Spektren

Bei den Verbindungen der Tab. 1 soll hauptsächlich die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung untersucht und diskutiert werden. Die Auswertung der Spektren liefert folgende Ergebnisse:

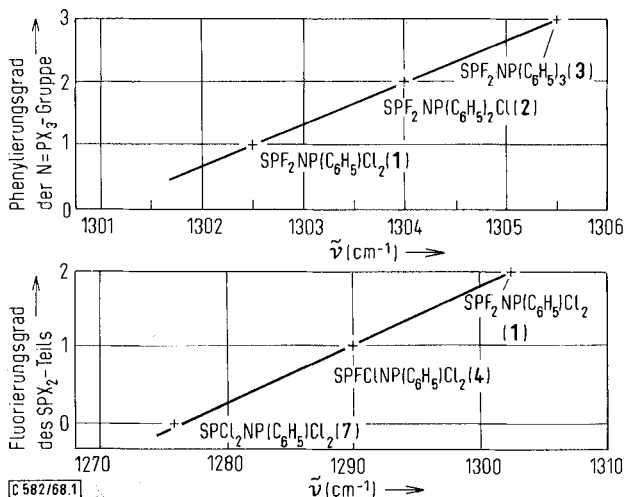
Die Verbindungen **1**–**3** zeigen, daß mit zunehmendem Phenylierungsgrad der  $\text{N}=\text{PX}_3$ -Gruppe die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung verstärkt wird, obwohl die Elektronegativität des Chlors höher liegt als die einer Phenylgruppe. Dieser Effekt könnte durch die räumliche Anordnung der Phenylgruppen oder durch konjugationsfähige Substituenten verursacht werden. Betrachtet man dagegen die Verbindungen **1**, **4** und **7**, so findet man eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Fluorierungsgrad des  $\text{SPX}_2$ -Teils und den Werten für die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung (Abbild. 1). Daraus ersieht man in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Wiegräbe* und *Bock*<sup>6)</sup>, daß stark elektronegative Elemente die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung verstärken. Entsprechendes gilt für die übrigen Verbindungen der Reihe **1**–**9**.

Wesentlich eindeutiger Ergebnisse über die Substituenteneinflüsse auf die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung erhält man bei den Verbindungen **10**–**15**; ihre  $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingungen liegen zwischen 1365 und 1430/cm.

Der Vergleich der isomeren Verbindungen der Tab. 2 zeigt, daß die Substituenten des am Stickstoff durch Doppelbindung gebundenen Phosphors die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung wesentlich stärker beeinflussen als die Substituenten der Thiophosphorylgruppe.

Betrachtet man in Tab. 2 die Verbindungen **11** und **12**, so ist ersichtlich, daß ein Fluor-Chlor-Austausch der Thiophosphorylgruppe die  $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingung um 15/cm verschiebt. Dagegen beträgt  $\Delta\nu(\text{P}=\text{N})$  für **11** und **14** 30/cm. Ein Fluor-Chlor-Austausch in den endständigen Gruppen beeinflußt somit die Lage der  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingung doppelt so stark wie der entsprechende Austausch in der Thiophosphorylgruppe. Diese Ergebnisse werden in übersichtlicher Weise in der Abbild. 2 zusammengefaßt.

<sup>6)</sup> *W. Wiegräbe* und *H. Bock*, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).

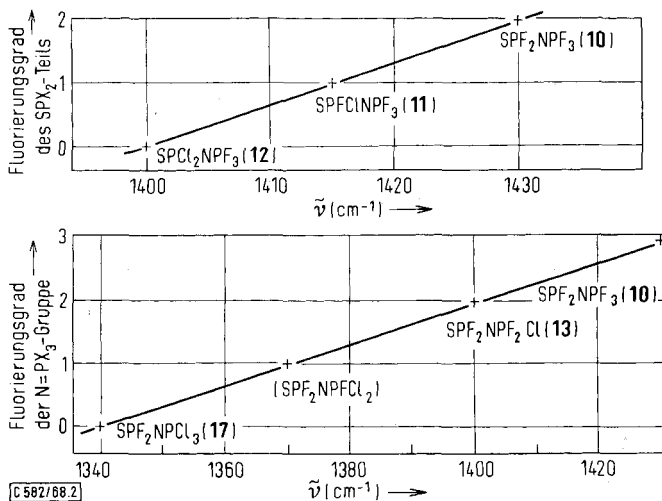
Abbild. 1. Lage von  $\nu(\text{P}=\text{N})$  in Abhängigkeit von Phenylierungsgrad und Fluorierungsgrad

Tab. 2. Isomere Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

	Verbindung	$\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm <sup>-1</sup> )
11	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{F} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	1415
	Isomere ↗ ↘	
13	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	1400
	Isomere ↗ ↘	
12	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{F} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	1400
	Isomere ↗ ↘	
14	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	1385
	Isomere ↗ ↘	
15	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	1365
	Isomere ↗ ↘	
17 <sup>2)</sup>	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{Cl} \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$	1340
	Isomere ↗ ↘	

Mit Hilfe der Abbild. 2 läßt sich außerdem die Lage der  $\nu(\text{P}=\text{N})$ -Schwingung der bisher noch nicht dargestellten Dichlorfluorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amide voraussagen. Beim  $\text{SPF}_2\text{NPFCl}_2$  sollte sie bei ungefähr 1370/cm liegen.

Für die Zuordnung der (P-F)- und (P-N)-Valenzschwingungen ist interessant, daß in der Reihe 10, 11 und 12 die Banden bei 1000 und 760–770/cm nahezu lage-



Abbild. 2. Lage von  $\nu(\text{P}=\text{N})$  in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad

konstant bleiben. Zusätzlich tritt in **10** und **11** eine Bande bei  $900/\text{cm}$  auf, die im Spektrum von **12** fehlt. Versuchsweise wird diese Absorptionsbande der P–F-Valenzschwingung der Thiophosphorylgruppe zugeordnet. Eine ähnliche Betrachtung kann man für die Verbindungen **13**, **14** und **15** anstellen.

Die P=S-Valenzschwingung ist infolge von Schwingungskopplung wenig charakteristisch und liegt in unseren Beispielen zwischen  $630$  und  $695/\text{cm}$ . Die  $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ -Schwingungen fallen in den Erwartungsbereich zwischen  $500$  und  $600/\text{cm}$ .

Herrn Dipl.-Phys. *D. Böhler* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. *E. Niecke* für die Messung von  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren. Herr Professor Dr. *H. Hoffmann* von den *Farbenfabriken Bayer* stellte uns in dankenswerter Weise einige Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. *O. Glemser*, danken wir für seine großzügige Förderung. Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk sind wir für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Luftausschluss in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch einen Trockenturm mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  geleitet, um Feuchtigkeitseinflüsse auszuschließen. Die verwendeten Glas- bzw. Quarzgeräte wurden heiß zusammengesetzt.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56/60 Varian, die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer 125 von Perkin-Elmer und die Massenspektren mit einem UF CH 4 Atlas Massenspektrometer aufgenommen.

Als äußerer Standard wurde  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und  $\text{CFCl}_3$  für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren verwendet. Die IR-Spektren der Festkörper wurden mit Nujol als Einbettungsmittel aufgenommen.

Die Thiophosphoryldihalogenid-amide,  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SPFCINH}_2$  und  $\text{SPCl}_2\text{NH}_2$  wurden nach Literaturangaben<sup>2)</sup> dargestellt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–9:* In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 50 ccm *Tetrachlorkohlenstoff*, 0.1 Mol *Arylphosphorhalogenid* und 0.12 Mol *Thiophosphoryldihalogenid-amid* unter Rühren erhitzt. Nach beendeter HCl-Entwicklung (4–5 Std.) wird das Lösungsmittel erst im Wasserstrahlvak. und der noch verbleibende Rest im Ölpumpenvak. abgezogen. Das entstandene Produkt wird einer fraktionierten Destillation bzw. einer Sublimation unterworfen. Ausbb. und Kenndaten s. Tab. 1.

*N-Phenylchlorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (1):* Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  und  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{F}_2\text{NP}_2\text{S}$  (293.8) Ber. C 24.4 H 1.7 Cl 24.2 F 12.9 N 4.8 P 21.1 S 10.9  
Gef. C 24.4 H 1.7 Cl 24.4 F 13.4 N 4.7 P 19.8 S 11.2

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +1838$  Hz,  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 1081$  Hz.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -465$  Hz (Hauptpeak).

IR: 3060 s, 2140 s, 1585 m, 1485 m, 1440 sst, 1302.5 sst, 1285 s, 1265 s, 1120 sst, 1025 s, 1000 st, 895 sst, 870 sst, 840 sst, 735 (st), 722 sst, 682 sst, 632 sst, 610 s, 570 sst, 525 sst, 470 m, 410/cm sst.

*N-Diphenylchlorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (2):* Aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$  und  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ClF}_2\text{NP}_2\text{S}$  (335.4) Ber. C 43.0 H 2.9 Cl 10.4 F 11.4 N 4.2 P 18.5 S 9.6  
Gef. C 42.2 H 2.8 Cl 10.9 F 10.9 N 4.2 P 17.1 S 9.5

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +1734$  Hz,  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 1053.0$  Hz.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -440$  Hz.

IR: 3060 m, 2140 s, 1900 s, 1815 s, 1680 s, 1590 st, 1485 m, 1440 sst, 1304 sst, 1185 st, 1160 m, 1120 sst, 1070 s, 1025 m, 998 st, 885 sst, 840 sst, 750 sst, 728 sst, 703 sst, 688 sst, 625 sst, 612 st, 550 sst, 523 sst, 485 m, 450 m, 408/cm sst.

*N-Triphenylphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (3):* Aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$  und  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_2\text{NP}_2\text{S}$  (377.0) Ber. C 57.3 H 4.0 F 10.1 N 3.7 P 16.4 S 8.5  
Gef. C 57.2 H 4.1 F 9.9 N 3.7 P 16.4 S 8.4

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +1599.3$  Hz,  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 1072.6$  Hz.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -451$  Hz.

IR: 1970 s, 1900 s, 1590 m, 1485 st, 1436 sst, 1305.5 sst, 1185 m, 1160 m, 1115 sst, 1070 s, 1025 m, 995 st, 870 sst, 838 sst, 820 sst, 758 st, 750 m, 745 st, 723 sst, 690 sst, 618 st, 605 sst, 535 st, 530 sst, 492 m, 462 s, 445 m, 430 st, 415 m, 400/cm sst.

*N-Phenylchlorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (4):* Aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  und  $\text{SPFCINH}_2$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{FNP}_2\text{S}$  (310.2) Ber. C 23.2 H 1.6 Cl 34.3 F 6.1 N 4.5 P 20.0 S 10.3  
Gef. C 23.1 H 1.7 Cl 34.0 F 6.2 N 4.6 P 19.2 S 10.7

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +140.2$  Hz,  $|J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}| = 1105.5$  Hz.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -470$  Hz.

IR: 3450 s, 3280 s, 3060 m, 2700 s, 2220 s, 2120 m, 1970 s, 1900 s, 1835 s, 1810 s, 1680 s, 1585 st, 1533 m, 1482 st, 1440 sst, 1290 sst, 1276 sst, 1185 st, 1162 s, 1115 st, 1065 s, 1025 m, 995 st, 865 sst, 830 sst, 748 sst, 732 sst, 683 sst, 660 sst, 613 m, 570 sst, 530 sst, 490 sst, 455 st, 405/cm m.

*N*-Diphenylchlorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (5): Aus  $(C_6H_5)_2PCl_3$  und  $SPFCINH_2$ .

$C_{12}H_{10}Cl_2FNP_2S$  (351.8) Ber. C 41.0 H 2.8 Cl 20.1 F 5.4 N 4.0 P 17.6 S 9.1  
Gef. C 41.0 H 2.7 Cl 19.8 F 5.7 N 4.0 P 17.4 S 9.2

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = -42.5$  Hz,  $|J_{AX} + J_{BX}| = 1081$  Hz.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H = -347.5$  Hz.

IR: 3060 m, 2100 s, 1965 s, 1895 s, 1812 s, 1680 s, 1588 st, 1482 st, 1440 sst, 1292 sst, 1272 sst, 1187 m, 1162 m, 1120 sst, 1108 st, 1070 s, 1025 m, 998 st, 860 sst, 830 sst, 750 sst, 703 sst, 688 sst, 650 sst, 615 st, 550 sst, 520 sst, 495 sst, 440/cm m.

*N*-Triphenylphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (6): Aus  $(C_6H_5)_3PCl_2$  und  $SPFCINH_2$ .

$C_{18}H_{25}ClFNP_2S$  (393.4) Ber. C 54.9 H 3.8 Cl 9.0 F 4.8 N 3.6 P 15.8 S 8.1  
Gef. C 54.6 H 3.7 Cl 9.3 F 4.7 N 3.6 P 15.5 S 8.2

IR: 2720 s, 1578 s, 1480 st, 1425 sst, 1302 sst, 1182 st, 1150 m, 1113 sst, 1070 s, 1025 st, 998 sst, 852 m, 820 st, 745 st, 728 sst, 720 sst, 690 sst, 638 sst, 632 sst, 615 st, 570 m, 540 st, 532 sst, 498 st, 485 st, 445 st, 415/cm st.

*N*-Phenylidichlorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (7): Aus  $C_6H_5PCl_4$  und  $SPCl_2NH_2$ .

$C_6H_5Cl_4NP_2S$  (326.6) Ber. C 22.0 H 1.5 Cl 43.4 N 4.3 P 19.0 S 9.8  
Gef. C 22.1 H 1.6 Cl 43.1 N 4.3 P 18.7 S 9.9

IR: 3060 s, 2690 s, 2590 s, 2220 m, 2080 m, 1970 s, 1900 s, 1832 s, 1810 s, 1770 s, 1730 s, 1675 s, 1585 st, 1482 st, 1440 sst, 1291 sst, 1276 sst, 1185 st, 1163 m, 1112 sst, 1065 s, 1025 st, 998 sst, 985 s, 970 s, 930 s, 812 sst, 750 sst, 725 sst, 685 sst, 615 m, 570 sst, 530 sst, 470 st, 445 st, 435/cm sst.

*N*-Diphenylchlorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (8): Aus  $(C_6H_5)_2PCl_3$  und  $SPCl_2NH_2$ .

$C_{12}H_{10}Cl_3NP_2S$  (368.2) Ber. C 39.1 H 2.7 Cl 28.8 N 3.8 P 16.9 S 8.7  
Gef. C 38.8 H 2.7 Cl 28.7 N 3.9 P 16.8 S 8.6  
Mol.-Gew. 366 (osmometrisch)

IR: 3060 s, 2330 s, 2200 s, 2050 s, 1995 s, 1960 s, 1895 s, 1805 s, 1675 m, 1582 st, 1538 sst, 1282 sst (flüssig), 1245 sst (fest), 1180 st, 1160 st, 1110 sst, 1065 m, 1023 st, 993 st, 850 s, 812 sst, 750 st, 725 sst, 700 sst, 685 sst, 662 sst, 615 s, 550 sst, 510 sst, 485 sst, 447 st, 430 m, 415/cm st.

*N*-Triphenylphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (9): Aus  $(C_6H_5)_3PCl_2$  und  $SPCl_2NH_2$ .

$C_{18}H_{15}Cl_2NP_2S$  (409.8) Ber. C 52.7 H 3.7 Cl 17.3 N 3.4 P 15.1 S 7.8  
Gef. C 52.5 H 3.9 Cl 17.3 N 3.4 P 14.8 S 7.5

IR: 3060 s, 1990 s, 1970 s, 1900 s, 1820 s, 1775 s, 1680 s, 1585 st, 1480 st, 1438 sst, 1301 sst, 1185 st, 1160 m, 1115 sst, 1070 m, 1025 st, 995 sst, 972 s, 925 s, 850 m, 810 st, 755 st, 745 st, 725 sst, 692 sst, 688 sst, 645 sst, 615 st, 535 sst, 480 sst, 460 m, 422/cm st.



*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 10–12 und 13–15*

**10–12:** In eine Quarzfalle werden ein kleiner Magnetrührer und unter Stickstoffatmosphäre 0.25 Mol *Thiophosphoryldihalogenid-amid* gegeben. Hinter dieser Falle wird eine Schutzfalle angebracht, die mit Aceton/Trockeneis gekühlt wird. Vor die Reaktionsfalle wird eine Falle mit 0.3 Mol  $PF_3Cl_2$  geschaltet. Unter Rühren bei  $-20^\circ$  leitet man das  $PF_3Cl_2$  in die Reaktionsfalle. Anschließend wird die Falle auf Raumtemperatur aufgetaut und das Reaktionsprodukt mit einer 15 cm langen Füllkörperkolonne bei dem in Tab. 1 angegebenen Druck destilliert.

**13–15:** Die Darstellung erfolgt analog **10–12**, allerdings muß man einen Überschuß an  $PF_3Cl_2$  ungefähr im Verhältnis 2.5:1 einsetzen. Der als Nebenprodukt entstehende Festkörper wird nach beendeter Reaktion abgetrennt, indem man die flüssigen Produkte im Ölpumpenvak. in eine andere Falle umkondensiert. Nach dem Auftauen der Falle erfolgt die Destillation in der in Tab. 1 angegebenen Weise.

Zu den gleichen Verbindungen gelangt man, wenn man die entsprechenden  $N=PF_3$ -Verbindungen mit einem Überschuß an  $PF_3Cl_2$  umsetzt.

*Thiophosphoryldifluorid-amid:* 150 g  $SPCl_2NH_2$  (1 Mol) läßt man in einen Kolben mit 178 g  $SbF_3$  (1 Mol) im Wasserstrahlvak. bei  $90^\circ$  zutropfen und destilliert das entstandene  $SPF_2NH_2$  aus dem Reaktionsprodukt ab. Ausb. 26 g (22%).

*N-Trifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (10):* Aus  $SPF_2NH_2$  und  $PF_3Cl_2$ .

$F_5NP_2S$  (203.0) Ber. F 46.8 N 6.9 P 30.5 S 15.8 Gef. F 46.2 N 6.8 P 30.0 S 15.9

Massenspektrum:  $m/e$  203:  $SPF_2NPF_3$  (100%), 184:  $SPF_2NPF_2$  (7.8%), 171:  $PF_2NPF_3$  (7.8%), 152:  $PFNPF_3$  (20.2%), 115:  $SPF_2N$  (20.2%), 107:  $PF_4$  (5.4%), 101:  $SPF_2$  (9.3%), 88:  $PF_3$  (4.7%), 69:  $PF_2$  (41.9%), 63: SP (14.7%), 50: PF (4.7%).

IR: 3340 s, 2200 s, 1980 s, 1430 sst, 1003 sst, 920 sst, 870 sst, 630 sst, 495 sst, 475 sst, 445 sst, 415/cm m.

$^{19}F$ -NMR:  $PF_3$ -Teil:  $\delta_F = +4736$  Hz;  $SPF_2$ -Teil:  $\delta_F = +2097$  Hz.

*N-Trifluorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (11):* Aus  $SPFCINH_2$  und  $PF_3Cl_2$ .

$ClF_4NP_2S$  (219.4) Ber. Cl 16.0 F 34.7 N 6.4 P 28.3 S 14.6

Gef. Cl 16.7 F 34.5 N 6.5 P 27.5 S 14.8

Massenspektrum:  $m/e$  219:  $SPFCINPF_3$  (80%), 184:  $SPFNPF_3$  (100%), 152:  $PFNPF_3$  (50.7%), 133:  $PNPF_3$  (4.7%), 107:  $PF_4$  (34.0%), 88:  $PF_3$  (12.0%), 82:  $SPF$  (2.0%), 77:  $SPN$  (6.0%), 69:  $PF_2$  (47.3%), 63: SP (4.0%), 50: PF (14.0%).

IR: 1415 sst, 1002 sst, 882 sst, 762 sst, 660 sst, 520 sst, 490 sst, 457 sst, 417 m, 411/cm m.

$^{19}F$ -NMR:  $PF_3$ -Teil:  $\delta_F = +4692$  Hz;  $SPFCl$ -Teil:  $\delta_F = +369$  Hz<sup>7)</sup>.

*N-Trifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (12):* Aus  $SPCl_2NH_2$  und  $PF_3Cl_2$ .

$Cl_2F_3NP_2S$  (235.8) Ber. Cl 30.1 F 24.2 N 5.9 P 26.2 S 13.6

Gef. Cl 32.0 F 22.1 N 5.4 P 25.3 S 13.2

Massenspektrum:  $m/e$  235:  $SPCl_2NPF_3$  (40%), 219:  $SPFCINPF_3$  (74.6%), 203:  $SPF_2NPF_3$  (34.6%), 200:  $SPCINPF_3$  (45.4%), 184:  $SPFNPF_3$  (88.5%), 168:  $SPCl_3$  (86.2%), 152:  $PFNPF_3$  (38.5%), 133:  $SPCl_2$  (100.0%), 107:  $PF_4$  (19.2%), 101:  $PCl_2$  (9.2%), 88:  $PF_3$  (9.2%), 69:  $PF_2$  (20.0%), 63: SP (16.9%), 50: PF (3.1%), 45: PN (20.8%).

<sup>7)</sup> Der Wert in l. c.<sup>1)</sup> für den  $SPFCl$ -Teil ist  $\delta_F = 6.54$  ppm.

IR: 3440 s, 3300 s, 2920 s, 2830 s, 1950 s, 1400 sst, 1002 sst, 885 sst, 758 sst, 672 sst, 535 sst, 470/cm sst.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{PF}_3$ -Teil:  $\delta_{\text{F}} = +4628$  Hz.

*N*-Chlordifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (13): Aus  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  und  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ .

$\text{ClF}_4\text{NP}_2\text{S}$  (219.4) Ber. F 34.7 Cl 16.0 N 6.4 P 28.3 S 14.6  
Gef. F 34.5 Cl 16.7 N 6.3 P 27.7 S 14.6

Massenspektrum:  $m/e$  219:  $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$  (20%), 203:  $\text{SPF}_2\text{NPF}_3$  (21.7%), 168:  $\text{SPCl}_3$  (54.6%), 133:  $\text{SPCl}_2$  (100%), 115:  $\text{SPF}_2\text{N}$  (14.4%), 101:  $\text{SPF}_2$  (24.7%), 69:  $\text{PF}_2$  (89.7%), 63:  $\text{SP}$  (18.6%), 50:  $\text{PF}$  (13.4%), 45:  $\text{PN}$  (25.8%).

IR: 2920 s, 2850 s, 1400 sst, 970 sst, 905 sst, 823 sst, 762 s, 653 sst, 600 st, 560 st, 455 st, 418/cm sst.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{PF}_2\text{Cl}$ -Teil:  $\delta_{\text{F}} = +2596$  Hz;  $\text{SPF}_2$ -Teil:  $\delta_{\text{F}} = +2034$  Hz.

*N*-Chlordifluorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluorid-amid (14): Aus  $\text{SPFCINH}_2$  und  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ .

$\text{Cl}_2\text{F}_3\text{NP}_2\text{S}$  (235.8) Ber. Cl 30.1 F 24.2 N 5.9 P 26.2 S 13.6  
Gef. Cl 30.1 F 23.4 N 5.9 P 25.0 S 13.6

Massenspektrum:  $m/e$  235:  $\text{SPFCINPF}_2\text{Cl}$  (23.2%), 219:  $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$  (15.4%), 200:  $\text{SPFNPF}_2\text{Cl}$  (45.1%), 180:  $\text{X} + \text{Cl}_3$  (41.8%), 168:  $\text{SPCl}_3$  (62.6%), 145:  $\text{X} + \text{Cl}_2$  (100%), 133:  $\text{SPCl}_2$  (91.2%), 120:  $\text{SPF}_3$  (20.9%), 101:  $\text{SPF}_2$  (34.1%), 88:  $\text{PF}_3$  (7.7%), 77:  $\text{SPN}$  (11.0%), 69:  $\text{PF}_2$  (85.7%), 50:  $\text{PF}$  (16.5%), 35:  $\text{Cl}$  (71.4%), 32:  $\text{S}$  (6.6%), 31:  $\text{P}$  (19.8%).

IR: 2920 s, 2850 s, 1385 sst, 965 sst, 880 sst, 812 sst, 680 sst, 635 s, 600 m, 570 sst, 505 st, 445 sst, 415/cm s.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\text{PF}_2\text{Cl}$ -Teil:  $\delta_{\text{F}} = +2555$  Hz;  $\text{SPFCI}$ -Teil:  $\delta_{\text{F}} = +308$  Hz.

*N*-Chlordifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldichlorid-amid (15): Aus  $\text{SPCl}_2\text{NH}_2$  und  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ .

$\text{Cl}_3\text{F}_2\text{NP}_2\text{S}$  (252.4) Ber. Cl 42.1 F 15.0 N 5.6 P 24.6 S 12.7  
Gef. Cl 41.9 F 15.1 N 5.5 P 24.5 S 12.9

Massenspektrum:  $m/e$  251:  $\text{SPCl}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$  (43.5%), 216:  $\text{SPCINPF}_2\text{Cl}$  (100%), 184:  $\text{PCINPF}_2\text{Cl}$  (49.7%), 139:  $\text{PF}_2\text{Cl}_2$  (5.1%), 115:  $\text{SPF}_2\text{N}$  (15.8%), 77:  $\text{SPN}$  (7.9%), 69:  $\text{PF}_2$  (29.9%), 63:  $\text{SP}$  (13%), 50:  $\text{PF}$  (4.5%), 45:  $\text{PN}$  (4.5%), 36:  $\text{HCl}$  (5.7%), 32:  $\text{S}$  (3.4%), 31:  $\text{P}$  (2.8%).

IR: 3440 s, 3280 s, 2920 s, 2160 s, 1920 s, 1365 sst, 960 sst, 800 sst, 695 sst, 568 sst, 530 sst, 470 st, 430/cm sst.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +2522$  Hz.

*Thiophosphorylfluoridbromid-amid* (16): 70 g  $\text{SPFBr}_2$  (0.28 Mol) werden mit 8.7 g  $\text{NH}_3$  (0.51 Mol) in 500 ccm Diäthyläther bei  $-80^\circ$  umgesetzt. Ausgefallenes  $\text{NH}_4\text{Br}$  wird unter Stickstoffatmosphäre abfiltriert, der Äther im Wasserstrahlvak. abgezogen und das Produkt bei 0.05–0.01 Torr destilliert. Sdp.<sub>0.05–0.01</sub>  $39^\circ$ . Ausb. 25 g (50%).

$\text{H}_2\text{BrFNPS}$  (178.0) Ber. H 1.1 Br 44.9 F 10.7 N 7.9 P 17.4 S 18.0  
Gef. H 1.2 Br 44.9 F 10.9 N 7.7 P 17.3 S 18.1

Mol.-Gew. 183 (kryoskop. in Benzol)

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion bei  $m/e$  178 (20.8%) folgende Bruchstücke: 242: SPFB<sub>r</sub> (4.3%), 163: SPFBr (8.6%), 117: SPF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (100%), 101: SPF<sub>2</sub> (9.6%), 98: SPFNH<sub>2</sub> (81.2%), 85: PF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (7.0%), 82: SPF (7.0%), 77: SPN (3.7%), 69: PF<sub>2</sub> (28.9%), 66: PFNH<sub>2</sub> (25.7%), 63: SP (5.4%), 58.5: (SPF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> (3.7%), 50: PF (7.0%), 47: PNH<sub>2</sub> (9.1%), 46: PNH (18.7%), 45: PN (3.2%), 32: S (3.7%), 31: P (9.6%).

IR: 3440 st, 3310 sst, 1550 sst, 975 sst, 855 sst, 665 sst, 455/cm st.

<sup>19</sup>F-NMR: Dublett bei  $\delta_F = +5.0$  ppm<sup>8)</sup> (CFCl<sub>3</sub> als äußerer Standard),  $J_{F,P} = 1141$  Hz.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta_H = -5.38$  ppm (TMS als äußerer Standard).

<sup>8)</sup> In l. c.<sup>1)</sup> beträgt die chemische Verschiebung  $\delta_F = +5$  ppm.