

Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm

Reaktionen an *N*-Halogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamiden¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

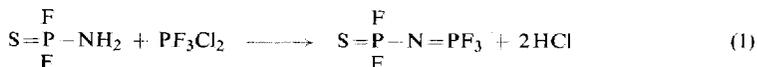
(Eingegangen am 19. Dezember 1969)

Durch Umsetzung von $S=PX_2N=PF_3$ ($X = F, Cl$) mit Si–N-Verbindungen erhielten wir die neuen Verbindungen **1–11**. Wir konnten wahrscheinlich machen, daß die Substitutionen an der $-N=PF_3$ -Gruppe erfolgen und daß die isomeren Verbindungen dabei nicht entstehen. Die Reaktion von $S=PCl_2N=PF_3$ oder $S=PFCIN=PF_3$ mit überschüssigem PF_3Cl_2 führt zu $S=PCl_2N=PFCl_2$ (**12**). Die Verbindungen **1, 2** lassen sich mit wasserfreiem HBr an der P–N-Bindung spalten, wobei die Verbindungen **13, 14** entstehen. Die Umsetzung von $S=PF_2N=PF_3$ mit Aminen ergibt verschiedene Produkte. Die Verbindungen **1–12** sind gegen Hydrolyse stabiler als die Ausgangsverbindungen. ¹H-, ¹⁹F-NMR-, IR- und Massenspektren werden mitgeteilt und teilweise diskutiert.

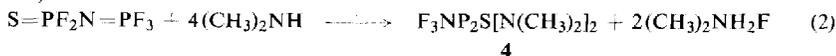
Reactions with *N*-Halogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenide Amides¹⁾

The reaction of $S=PX_2N=PF_3$ ($X = F, Cl$) with Si–N-compounds afforded the new compounds **1–11**. It was proved that substitutions occurred only at the $-N=PF_3$ group and that isomeric compounds were not formed. The reaction of $S=PCl_2N=PF_3$ and $S=PFCIN=PF_3$ with excess PF_3Cl_2 resulted in the formation of $S=PCl_2N=PFCl_2$ (**12**). The compounds **1, 2** are cleaved with water-free HBr at the P–N-bond to form the compounds **13, 14**. The reaction of $SPF_2N=PF_3$ with amines yielded various products. The compounds **1–12** are much more stable towards hydrolysis than the starting compounds. ¹H-, ¹⁹F-n.m.r., i.r., and mass spectra are reported and partially discussed.

Vor kurzem berichteten wir verschiedentlich über die Synthese von *N*-Fluorphosphoranylidenverbindungen²⁾. Sie werden aus den Amidinen und PF_3Cl_2 hergestellt, z. B.



Es lag nun nahe, ein oder mehrere Fluoratome in dieser Verbindung durch funktionelle Substituenten zu ersetzen. Bei der Reaktion von $SPF_2N=PF_3$ mit Dimethylamin entstand neben wenig $S=PF_2N=PF_2N(\text{CH}_3)_2$ hauptsächlich das disubstituierte Produkt,



4

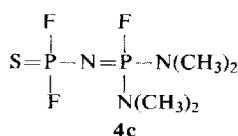
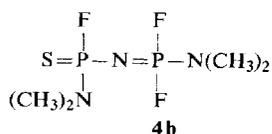
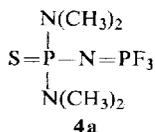
¹⁾ Phosphorverbindungen, 50. Mitteil. – 49. Mitteil.: M. Lustig und H. W. Roesky, Inorg. Chem., im Druck.

²⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **102**, 2319 (1969); H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 (1969); H. W. Roesky und L. F. Grimm, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 13 (1969); H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 597 (1969); M. Lustig, Inorg. Chem. **8**, 443 (1969).

Dargestellte *N*-Halogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamide

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr	δ_{F} (ppm) SPF ₂ -Gruppe
1 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	70	58°/0,01	35,2
2 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	72	84°/0,01	-
3 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	65	108°/0,01	-
4 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	55	90°/0,05-0,01	34,3
5 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	40	103°/0,01	34,3
6 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}=\text{C}=\text{S} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	72	55°/13	36,6
7 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	68	63°/0,01	35,3
8 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	57	86°/0,01	35,1
9 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	65	52°/0,01	36,4
10 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	70	79°/0,01	-
11 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	75	88°/0,01	-
12 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	10	60°/0,01	-
13 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	25	30°/15	35,0
14 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Br} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	28	25°/0,01	-

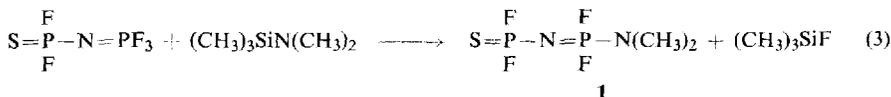
obwohl ein Molverhältnis von SPF₂NPF₃ zu Amin von 1 : 2 vorgegeben wurde. Wird die Umsetzung im Molverhältnis entsprechend der Gleichung (2) durchgeführt, so erhält man **4** in hoher Ausbeute. Für eine Verbindung der Zusammensetzung von **4** sind folgende isomere Formen denkbar:



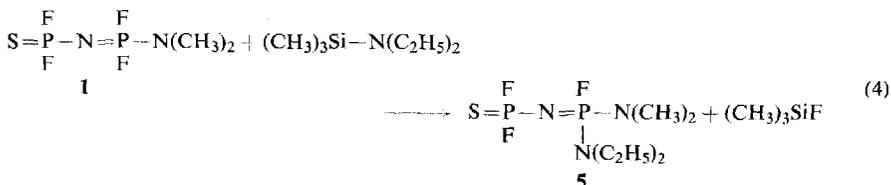
Daß bei diesen Reaktionen stets Substitution an der N=PF₃- und nicht an der Thiophosphoryldihalogenidgruppe einsetzt, erwiesen ¹⁹F-NMR-Untersuchungen.

Die Intensitätsverhältnisse der ^{19}F -NMR-Signale von **4** verhalten sich wie 2:1. Durch Vergleich der chemischen Verschiebungen von Thiophosphoryldifluoriden konnte der Verbindung **4** eindeutig die Struktur **4c** zugeordnet werden.

In guter Ausbeute ließ sich die monosubstituierte Verbindung durch Spaltung des Trimethylsilyl-dimethylamins herstellen³⁾:

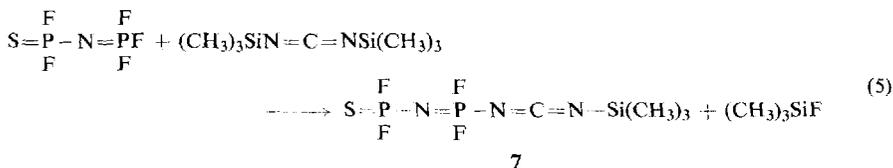


Als weiteres Reaktionsprodukt entsteht hierbei Trimethylfluorsilan. In den monosubstituierten Dimethylamin-Verbindungen **1**–**3** läßt sich ein weiteres Fluoratom durch einen Aminrest ersetzen, z. B.



und man erhält disubstituierte (**4**) oder gemischt substituierte (**5**) Aminderivate. Zum Einführen der zweiten Aminogruppe oder z. B. der weniger basischen Isothiocyanatogruppe (**6**) sind höhere Reaktionstemperaturen erforderlich. Geht man von den gemischten Chlor-Fluor-Verbindungen aus, z. B. $\text{SPF}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$ oder $\text{SPCl}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$, und läßt sie mit den gleichen Silylaminen reagieren, so erfolgt Trimethylchlorsilan-Abspaltung und man erhält wieder die Verbindungen **1** und **3**.

Bis-trimethylsilyl-carbodiimid reagiert unter den angegebenen Bedingungen nur unter Spaltung einer Si–N-Bindung:

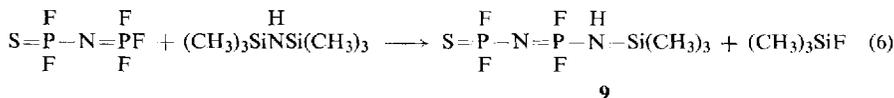


Für den Aufbau linearer Fluorphosphazene z. B. der Form $\text{S}=\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{N}=\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{N}=\underset{\text{F}}{\overset{\text{F}}{\text{P}}}-\text{NH}_2$. Die Um-

setzungen von $\text{S}=\text{PF}_2-\text{N}=\text{PF}_3$ mit Ammoniak verliefen jedoch unkontrolliert, und die Amide waren bisher nicht in reiner Form darstellbar. Nimmt man anstelle von Ammoniak jedoch Hexamethyldisilazan, so erhält man Verbindungen, die eine $\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe enthalten⁴⁾.

³⁾ H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem., im Druck.

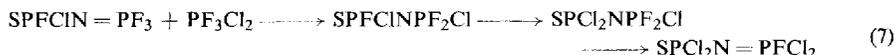
⁴⁾ H. W. Roesky und H. Beyer, Chem. Ber. **102**, 2588 (1969); H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 147 (1968); O. Glemser, U. Biermann und S. P. v. Halasz, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 643 (1969).



9

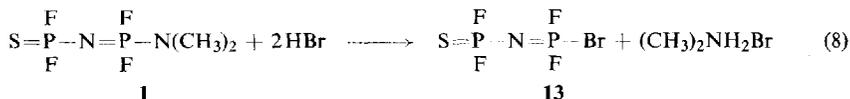
Die Verbindungen **9**, **10** sind destillierbare Flüssigkeiten, die mit PCl_5 oder PF_3Cl_2 ähnlich den Amidinen unter Kettenverlängerung reagieren. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet⁵⁾.

Aus unseren Untersuchungen²⁾ über Umsetzungen von Amidinen mit PF_3Cl_2 konnten wir zeigen, daß neben *N*-Trifluorphosphoranyliden-, $-\text{N}=\text{PF}_3$, auch *N*-Chlordifluorphosphoranyliden-Verbindungen, $-\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$, entstehen. Es lag nun nahe, auch die *N*-Dichlorfluorphosphoranyliden-, $-\text{N}=\text{PFCl}_2$, und die *N*-Bromdifluorphosphoranyliden-Verbindungen, $-\text{N}=\text{PF}_2\text{Br}$, herzustellen. Bei 60–70° reagiert $\text{S}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PF}_3$ mit überschüssigem PF_3Cl_2 unter Fluor-Chlor-Austausch zum $\text{S}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PFCl}_2$ (**12**). Beim Versuch unter ähnlichen Bedingungen $\text{S}=\text{PFCl}-\text{N}=\text{PFCl}_2$ herzustellen, konnten wir feststellen, daß die Reaktion über folgende Zwischenstufen verläuft:



Die einzelnen Produkte konnten wir isolieren und mit bekannten Proben vergleichen.

Die leichte Spaltbarkeit der P–N-Bindung mit Halogenwasserstoffen war bekannt⁶⁾. Die Aminoverbindungen **1**, **2** reagieren mit wasserfreiem Bromwasserstoff zu den *N*-Bromdifluorphosphoranyliden-Verbindungen **13**, **14**, z. B.



Die beschriebenen Verbindungen sind alle unter reduziertem Druck unzersetzt destillierbar. Sie sind weniger empfindlich gegen Hydrolyse als die perfluorierten Ausgangsverbindungen, die mit Wasser explosionsartig reagieren. Die Isothiocyanato- und Bromverbindungen sind blaßgelb, während alle anderen Verbindungen farblos sind.

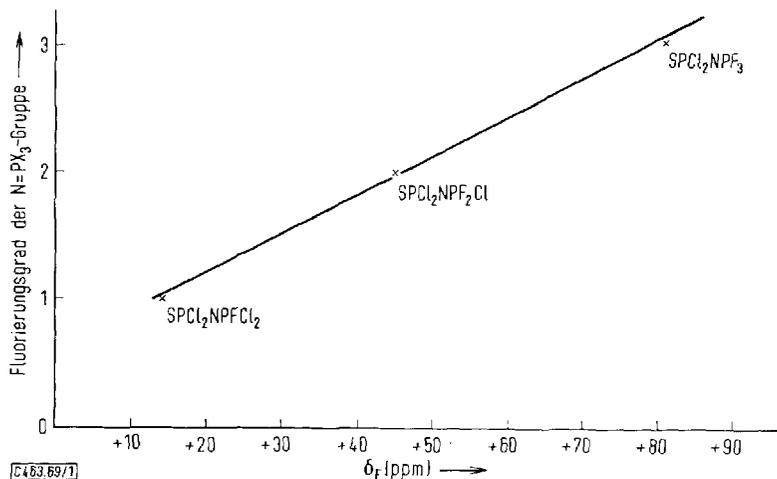
NMR-Spektren

Die ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren sind infolge von Kopplungen komplex. Es sind Spektren höherer Ordnung, so daß Kopplungskonstanten ohne Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren nicht berechnet werden können. In der Tab. haben wir die chemischen Verschiebungen des ^{19}F -NMR-Signals der Thiophosphoryldifluoridgruppe angegeben. Anhand der sehr guten Übereinstimmung der Werte können wir zeigen, daß die Substitutionen an der $-\text{N}=\text{PF}_3$ -Gruppe erfolgen. In Abbild. 1 haben wir für die Halogenverbindungen die ^{19}F -NMR-Verschiebung in Abhängigkeit

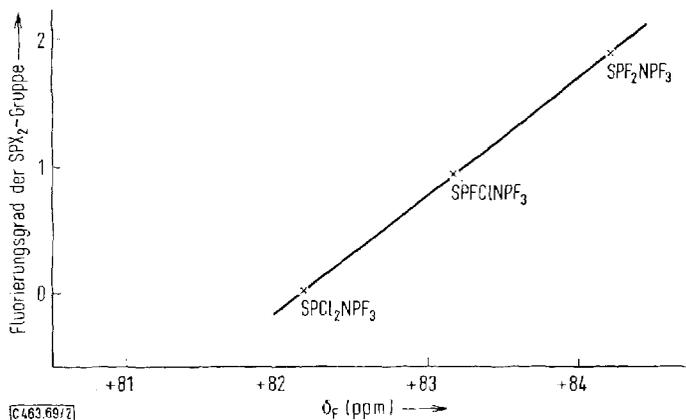
⁵⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, *Angew. Chem.* **82**, 255 (1970).

⁶⁾ R. G. Cavell, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 1992.

vom Fluorierungsgrad der $-\text{N}=\text{PX}_3$ -Gruppe aufgetragen, in Abbild. 2 in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad der SPX_2 -Gruppe. In beiden Fällen erhalten wir eine lineare Abhängigkeit.



Abbild. 1. ^{19}F -NMR-Verschiebung in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad der $\text{N}=\text{PX}_3$ -Gruppe



Abbild. 2. ^{19}F -NMR-Verschiebung in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad der SPX_2 -Gruppe

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

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Luftausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde durch einen Trockenturm mit P_4O_{10} geleitet, um Feuchtigkeitseinflüsse auszuschließen. Die verwendeten Glas- bzw. Quarzgeräte wurden heiß zusammengesetzt.

Die ^{19}F -NMR- und 1H -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56/60 Varian und die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer Infracord von Perkin-Elmer aufgenommen. Als äußerer Standard diente $(CH_3)_4Si$ für die 1H -NMR- und $CFCl_3$ für die ^{19}F -NMR-Spektren.

Die Darstellung der *N*-Trihalogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamide SPF_2NPF_3 , SPF_2NPF_2Cl , $SPFCINPF_3$, $SPFCINPF_2Cl$, $SPCl_2NPF_3$ und $SPCl_2NPF_2Cl$ erfolgte nach Literaturangaben²⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–3 und 7–11

In einem 100-ccm-Einhalskolben legt man 0.2 Mol *N*-Trihalogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamid vor und läßt aus einem aufgesetzten Tropftrichter unter Rühren die entsprechende Siliciumstickstoffverbindung in äquimolarem Verhältnis langsam zutropfen, wobei die Reaktionstemperatur 50° nicht übersteigen soll. Nach beendeter Reaktion wird das entstandene $(CH_3)_3SiF$ bzw. $(CH_3)_3SiCl$ im Ölpumpenvakuum abgesaugt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. und Kenndaten s. Tab.

Zur Darstellung der Verbindungen 4–6 wird nach beendetem Zutropfen³⁾ das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf 100° erhitzt, wobei die disubstituierten Verbindungen bzw. die Isothiocyanatoverbindung gebildet werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie vorher angegeben. Ausb. und Kenndaten s. Tab.

N-Difluordimethylaminophosphoranyliden-thiophosphoryldifluoridamid (1): Aus SPF_2NPF_3 und $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$.

$C_2H_6F_4N_2P_2S$ (228.1) Ber. C 10.53 H 2.65 F 33.30 N 12.28 P 27.17 S 14.06
Gef. C 10.7 H 2.4 F 33.1 N 12.4 P 27.1 S 14.2

Massenspektrum: m/e 228: $SPF_2NPF_2N(CH_3)_2$ (7%), 213: $SPF_2NPF_2NCH_3$ (3.1%), 184: SPF_2NPF_2 (4.1%), 165: SPF_2NPF (2.9%), 152: PF_2NPF_2 (5.7%), 146: SPF_2NP (0.8%), 133: PF_2NPF (1.6%), 120: SPF_3 (1.5%), 115: SPF_2N (3.3%), 107: PF_4 (7.6%), 101: SPF_2 (3.3%), 96: $SPFN$ (7.0%), 88: PF_3 (1.6%), 69: PF_2 (100%), 50: PF (3.8%), 44: $N(CH_3)_2$ (26.2%), 42: $N(CH_2)_2$ (100%), 32: S (10.0%), 28: NCH_2 (40%).

IR: ≈ 2950 m, 1492 sst, 1478 sst, 1360 sst, 1180 st, 1075 st, 1018 sst, 965 sst, 890 sst, 840 sst, 790 s, 707 sst, 615 s, 500 st, 480 st, 445/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_F = +77.4$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_F = +35.2$ ppm.

1H -NMR: $\delta_H = -2.97$ ppm.

N-Difluordimethylaminophosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluoridamid (2): Darstellung aus $SPFCINPF_3$ und $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$.

$C_2H_6ClF_3N_2P_2S$ (244.5) Ber. C 9.82 H 2.47 Cl 14.50 F 23.30 N 11.46 P 25.34 S 13.11
Gef. C 10.1 H 2.4 Cl 14.6 F 23.1 N 11.4 P 24.9 S 13.3

Massenspektrum: m/e 244: $SPFCINPF_2N(CH_3)_2$ (77%), 229: $SPFCINPF_2NCH_3$ (18.7%), 209: $SPFNPF_2N(CH_3)_2$ (16.5%), 193: $SPFNPF_2NCH_2$ (16.5%), 177: $PFNPF_2N(CH_3)_2$ (25.3%), 166: $SPFNPF_2H$ (26.4%), 161: $PFNPF_2NCH_2$ (9.9%), 146: $SPFNPF$ (5.5%), 133: PF_2NPF (3.3%), 114: $PFNPF$ (6.5%), 88: PF_3 (3.3%), 85: $PFCl$ (4.4%), 69: PF_2 (26.4%), 50: PF (3.3%), 44: $N(CH_3)_2$ (76%), 43: NCH_2CH_2 (71.5%), 42: $N(CH_2)_2$ (100%), 32: S (4.4%), 28: NCH_2 (14.3%).

IR: \approx 2950 m, 1492 sst, 1480 sst, 1350 sst, 1180 sst, 1075 st, 1018 sst, 960 sst, 910 sst, 865 sst, 830 sst, 708 sst, 640 sst, 505/cm sst.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{H}} = -3.11$ ppm.

N-Difluordimethylaminophosphoranyliden-thiophosphoryldichloridamid(3): Aus $\text{SPCl}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (261.0) Ber. C 9.20 H 2.32 Cl 27.16 F 14.56 N 10.73 P 23.74 S 12.29
Gef. C 9.3 H 2.5 Cl 26.9 F 14.6 N 10.8 P 23.2 S 12.4

IR: \approx 2950 m, 1492 st, 1478 st, 1330 sst, 1188 st, 1088 st, 1015 sst, 950 sst, 915 sst, 825 st, 748 s, 710 sst, 645 sst, 605 s, 520 sst, 470/cm sst.

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = +74.4$ ppm.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{H}} = -0.55$ ppm.

N-[Fluor-bis-dimethylamino-phosphoranyliden]-thiophosphoryldifluoridamid (4)

a) Aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: In einem 1-l-Dreihalskolben werden 800 ccm Äther in einer Schale mit Aceton/Trockeneis auf -40° gekühlt. Dazu gibt man unter Rühren 0.25 Mol SPF_2NPF_3 (50.7 g). Aus einer Falle läßt man nun 1 Mol Dimethylamin (45 g) langsam zukondensieren. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur aufgetaut, der Niederschlag aus $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{F}$ mit einer Filtrationsanlage abgetrennt, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Sdp._{0.05-0.01} 90° . Ausb. 31.6 g (50%).

b) Aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$:

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_3\text{N}_3\text{P}_2\text{S}$ (253.2) Ber. C 18.98 H 4.78 F 22.51 N 16.60 P 24.48 S 12.66
Gef. C 19.1 H 4.8 F 22.8 N 16.5 P 24.2 S 12.6

Massenspektrum: *m/e* 253: $\text{SPF}_2\text{NPF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (100%), 209: $\text{SPF}_2\text{NPFN}(\text{CH}_3)_2$ (75.6%), 177: $\text{PF}_2\text{NPFN}(\text{CH}_3)_2$ (88.8%), 166: SPF_2NPFH (100%), 146: SPF_2NP (88.8%), 101: SPF_2 (16.7%), 94: $\text{PFN}(\text{CH}_3)_2$ (71.6%), 76: PNP (32.4%), 69: PF_2 (23.4%), 45: PN (88.8%), 44: $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (90%), 42: $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ (76.8%), 28: NCH_2 (50.4%).

IR: \approx 2950 st, 1488 st, 1475 st, 1310 sst, 1178 st, 1065 st, 1005 sst, 905 sst, 870 sst, 845 sst, 775 st, 755 m, 670 sst, 600 s, 490 st, 450 m, 420/cm m.

$^{19}\text{F-NMR}$: PF-Teil: $\delta_{\text{F}} = +79.7$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +34.3$ ppm.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{H}} = -2.91$ ppm.

N-[Fluor-dimethylamino-diäthylamino-phosphoranyliden]-thiophosphoryldifluoridamid (5): Aus $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (1) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{P}_2\text{S}$ (281.2) Ber. C 25.63 H 5.74 F 20.26 N 14.94 P 22.03 S 11.40
Gef. C 25.4 H 5.9 F 20.4 N 14.8 P 22.1 S 11.5

IR: \approx 3000 st, 1480 st, 1380 st, 1320 sst, 1220 st, 1170 st, 1100 m, 1070 st, 1045 sst, 1005 sst, 970 s, 930 s, 900 sst, 870 sst, 845 sst, 795 st, 745 st, 728 m, 705 s, 665 sst, 600 s, 500 s, 423/cm m.

$^{19}\text{F-NMR}$: PF-Teil: $\delta_{\text{F}} = +76.7$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +34.8$ ppm.

$^1\text{H-NMR}$: CH_3 -Teil: $\delta_{\text{H}} = -2.9$ ppm, C_2H_5 -Teil: $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_3) = -1.3$ ppm, $\delta_{\text{H}}(\text{CH}_2) = -3.3$ ppm.

N-[Difluor-isothiocyanato-phosphoranyliden]-thiophosphoryldifluoridamid (6): Dargestellt aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$.

$\text{CF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (242.1) Ber. C 4.96 F 31.38 N 11.57 P 25.60 S 26.49
Gef. C 5.0 F 31.1 N 11.6 P 25.6 S 26.5

Massenspektrum: *m/e* 242: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NCS}$ (100%), 223: $\text{SPF}_2\text{NPFNCs}$ (4.4%), 210: $\text{PF}_2\text{NPF}_2\text{NCS}$ (4.4%), 203: SPF_2NPF_3 (1.6%), 191: PF_2NPFNCs (7.7%), 184: SPF_2NPF_2 (24.2%), 178: $\text{PF}_2\text{NPF}_2\text{NC}$ (4.4%), 159: PF_2NPFNC (4.4%), 152: PF_2NPF_2 (17.6%), 133: PF_2NPF (3.3%), 115: SPF_2N (11%), 114: PFNPF (2.2%), 107: PF_4 (17.6%), 101: SPF_2 (4.4%), 96: SPFN (13.2%), 88: PF_3 (2.2%), 85: POF_2 (9.9%), 69: PF_2 (77%), 64: NPF (30.8%), 63: SP (1.0%), 59: NPN (13.2%), 58: NCS (6.6%), 50: PF (6.1%), 46: SN (17.6%), 45: PN (1.1%), 44: CS (2.0%), 32: S (13.7%), 31: P (1.1%).

IR: ≈ 2600 s, ≈ 2250 s, 1970 sst, 1370 sst, 1138 sst, 980 sst, 902 sst, 830 sst, 660 sst, 495 st, 427/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +69.4$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +36.6$ ppm.

Carbodiimid-Derivat 7: Aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_3\text{P}_2\text{SSi}$ (297.2) Ber. C 16.16 H 3.05 F 25.56 N 14.14 P 20.85 S 10.79
Gef. C 16.5 H 3.2 F 24.9 N 14.2 P 20.6 S 10.6

Massenspektrum: *m/e* 297: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NCNSi}(\text{CH}_3)_3$ (90.2%), 282: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NCNSi}(\text{CH}_3)_2$ (77%), 278: $\text{SPF}_2\text{NPFNCNSi}(\text{CH}_3)_3$ (5.5%), 250: $\text{PF}_2\text{NPF}_2\text{NCNSi}(\text{CH}_3)_2$ (58.3%), 159: PF_2NPFNC (15.4%), 147: $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (19.8%), 115: SPF_2N (2.2%), 114: PFNPF (3.3%), 107: PF_4 (5.5%), 101: SPF_2 (2.2%), 77: SPN , $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$ (100%), 73: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (34.3%), 69: PF_2 (16.5%), 63: SP (15.4%), 47: SiF (25.2%), 45: PN (15.4%).

IR: ≈ 2980 st, ≈ 2300 sst, 1650 m, 1480 st, 1345 sst, 1260 sst, 1025 s, 928 sst, 895 sst, 860 sst, 772 sst, 758 sst, 642 st, 550 s, 485 m, 422/cm st.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +70.0$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +36.3$ ppm.

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -0.53$ ppm.

N-(Difluor-(trimethylsilyl-methyl-amino)-phosphoranyliden]-thiophosphoryldifluoridamid (8): Aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{SSi}$ (286.2) Ber. C 16.78 H 4.23 F 26.54 N 9.79 P 21.65 S 11.20
Gef. C 16.7 H 4.2 F 26.9 N 10.0 P 22.0 S 11.3

Massenspektrum: *m/e* 286: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (100%), 271: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (60.3%), 214: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{NHCH}_3$ (39.4%), 195: $\text{SPF}_2\text{NPFNHCH}_3$ (4.6%), 185: $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{H}$ (13.9%), 175: SPFNPFNCH_3 (19.7%), 114: PFNPF (9.2%), 101: SPF_2 (88.6%), 86: $\text{NSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ (87.4%), 77: SPN , $\text{SiF}(\text{CH}_3)_2$ (33.2%), 73: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (28.7%), 69: PF_2 (24.2%), 63: SP (10.4%), 60: PNCH_3 (11.6%), 45: PN (10.4%), 43: SiCH_3 (8.1%), 30: NHCH_3 (31.1%).

IR: ≈ 2970 st, 1450 sst, 1360 sst, 1260 sst, 1225 sst, 1090 sst, 980 sst, 950 sst, 915 sst, 890 sst, 855 sst, 800 sst, 770 st, 720 s, 700 m, 665 sst, 630 sst, 582 sst, 495 sst, 480/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +71.1$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +35.1$ ppm.

^1H -NMR: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Teil: $\delta_{\text{H}} = -0.51$ ppm, $\text{N}-\text{CH}_3$ -Teil: $\delta_{\text{H}} = -2.96$ ppm.

N-(Difluor-trimethylsilylamino-phosphoranyliden]-thiophosphoryldifluoridamid (9): Aus SPF_2NPF_3 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{F}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{SSi}$ (297.2) Ber. C 13.24 H 3.70 F 27.91 N 10.29 P 22.76 S 11.78
Gef. C 13.1 H 3.9 F 27.6 N 10.4 P 22.5 S 11.8

IR: ≈ 3230 sst, ≈ 3000 st, 1355 sst, 1260 sst, 1065 sst, 965 sst, 925 sst, 895 sst, 855 sst, 810 sst, 770 st, 690 st, 627 st, 505 st, 460/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +66.5$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +36.4$ ppm.

^1H -NMR: $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Teil: $\delta_{\text{H}} = -0.46$ ppm, NH -Teil: $\delta_{\text{H}} = -4.62$ ppm.

N-[Difluor-trimethylsilylamino-phosphoranyliden]-thiophosphorylchloridfluoridamid (**10**): Aus $SPFCINPF_3$ und $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$.

$C_3H_{10}ClF_3N_2P_2SSi$ (288.7) Ber. C 12.48 H 3.49 Cl 12.28 F 19.74 N 9.70 P 21.47 S 11.11
Gef. C 12.4 H 3.8 Cl 12.0 F 20.0 N 9.8 P 21.3 S 11.3

IR: \approx 3200 sst, \approx 2950 st, 1340 sst, 1250 sst, 1085 sst, 955 sst, 925 sst, 850 sst, 795 sst, 765 sst, 685 sst, 655 sst, 610 st, 520/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_F = +65.6$ ppm, $SPFCl$ -Teil: $\delta_F = +4.4$ ppm.

1H -NMR: $Si(CH_3)_3$ -Teil: $\delta_H = -0.55$ ppm, NH -Teil: $\delta_H = -4.6$ ppm.

N-[Difluor-trimethylsilylamino-phosphoranyliden]-thiophosphoryldichloridamid (**11**): Aus $SPCl_2NPF_3$ und $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$.

$C_3H_{10}Cl_2F_2N_2P_2SSi$ (305.1) Ber. C 11.81 H 3.30 Cl 23.24 F 12.45 N 9.18 P 20.31 S 10.51
Gef. C 11.7 H 3.3 Cl 23.2 F 12.5 N 9.1 P 20.5 S 11.1

IR: \approx 3200 sst, \approx 2950 st, 1530 m, 1330 sst, 1260 sst, 1060 sst, 950 sst, 920 sst, 850 sst, 785 st, 765 sst, 680 sst, 610 st, 525 sst, 487/cm sst.

^{19}F -NMR: $\delta_F = +66.6$ ppm.

1H -NMR: $Si(CH_3)_3$ -Teil: $\delta_H = -0.51$ ppm, NH -Teil: $\delta_H = -4.6$ ppm.

*Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $SPCl_2NPFCl_2$ (**12**):* In einer Quarzfalle werden 0.3 Mol $SPCl_2NH_2$ (45.0 g) vorgelegt und unter Rühren wird PF_3Cl_2 in mindestens 5fachem Überschuß durchgeleitet, wobei die Reaktionstemperatur auf 60–70° ansteigt. Anschließend wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt, zunächst das $SPCl_2NPF_3$ abdestilliert, danach im Ölpumpenvakuum $SPCl_2NPF_2Cl$ und zuletzt $SPCl_2NPFCl_2$ (**12**) durch fraktionierte Destillation gewonnen. Sdp._{0.01} 60°, Ausb. 8 g (10%).

Die gleiche Verbindung, jedoch in noch geringerer Ausbeute, ist erhältlich, indem man 0.3 Mol $SPFCINPF_3$ (66.0 g) mit einem 6–8fachen Überschuß PF_3Cl_2 umsetzt. Als Produkte wurden $SPFCINPF_3$, $SPFCINPF_2Cl$, $SPCl_2NPF_2Cl$ und $SPCl_2NPFCl_2$ isoliert.

*Dichlorfluorophosphoranyliden-thiophosphoryldichloridamid (**12**):* Aus $SPCl_2NH_2$ und PF_3Cl_2 bzw. $SPFCINPF_3$ und PF_3Cl_2 .

Cl_4FNP_2S (268.8) Ber. Cl 52.74 F 7.07 N 5.21 P 23.05 S 11.93

Gef. Cl 52.2 F 7.1 N 5.1 P 22.8 S 11.9

Massenspektrum: m/e 267: $SPCl_2NPFCl_2$ (52.5%), 232: $SPCl_2NPFCl$ (100%), 200: PCl_2NPFCl (57.7%), 130: $PNPFCl$ (22.0%), 101: PCl_2 (16.8%), 95: $PNPF$ (12.6%), 85: $PFCl$ (36.7%), 63: SP (34.6%), 50: PF (21.0%), 45: PN (16.8%).

IR: 1330 sst, 960 sst, 850 m, 820 sst, 730 m, 690 sst, 630 sst, 530 sst, 510 sst, 470/cm sst.

^{19}F -NMR: $\delta_F = +14.8$ ppm, $J_{FP} = 1114.5$ Hz, $J_{FP} = 6$ Hz.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 13, 14

In einen Monel-Zylinder werden 0.25 Mol *N*-Difluordimethylaminophosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamid gegeben. Anschließend wird der Zylinder mit flüssigem N_2 gekühlt und 0.9 Mol HBr (72.9 g) dazukondensiert. Danach läßt man den Zylinder in einer Schüttelapparatur auf Raumtemperatur auftauen, kondensiert das überschüssige HBr in eine Falle zurück und kondensiert im Ölpumpenvakuum bei 0.01 Torr das entstandene Produkt durch Aufheizen des Zylinders in eine andere Falle ein. Anschließend wird die jeweilige Verbindung fraktioniert destilliert. Ausb. und Kenndaten s. Tab.

N-Bromdifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldifluoridamid (13): Aus $SPF_2NPF_2N(CH_3)_2$ (1) und *HBr*.

BrF_4NP_2S (263.9) Ber. Br 30.28 F 28.79 N 5.31 P 23.48 S 12.15
Gef. Br 31.0 F 28.8 N 5.0 P 23.1 S 12.0

Massenspektrum: *m/e* 263: SPF_2NPF_2Br (35.7%), 244: SPF_2NPFBr (3.2%), 231: PF_2NPF_2Br (4.2%), 212: PF_2NPFBr (3.7%), 203: SPF_2NPF_3 (10.5%), 184: SPF_2NPF_2 (81.9%), 171: PF_2NPF_3 (2.1%), 165: $SPFNPF_2$ (2.6%), 164: POF_2Br (2.5%), 152: PF_2NPF_2 (21.0%), 145: $POFBr$ (2.1%), 133: PF_2NPF (5.2%), 115: SPF_2N (24.2%), 107: PF_4 (23.8%), 101: SPF_2 (8.4%), 88: PF_3 (6.3%), 85: POF_2 (74.5%), 79: Br (9.5%), 69: PF_2 (100%), 64: NPF (32.6%), 63: SP (3.2%), 50: PF (22.1%), 45: PN (3.2%), 32: S (15.8%), 31: P (6.3%).

IR: 1390 sst, 970 sst, 910 sst, 820 sst, 640 sst, 510 sst, 450 st, 415/cm sst.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_F = +34.2$ ppm, SPF_2 -Teil: $\delta_F = +35.0$ ppm.

N-Bromdifluorphosphoranyliden-thiophosphorylchloridfluoridamid (14): Darstellung aus $SPFCINPF_2N(CH_3)_2$ (2) und *HBr*.

$BrClF_3NP_2S$ (280.4) Ber. Br 28.50 Cl 12.64 F 20.32 N 5.00 P 22.10 S 11.44
Gef. Br 28.8 Cl 12.6 F 19.7 N 5.1 P 22.0 S 11.4

Massenspektrum: *m/e* 279: $SPFCINPF_2Br$ (7.8%), 244: $SPFNPF_2Br$ (14.1%), 235: $SPFCINPF_2Cl$ (3.1%), 212: $PFNPF_2Br$ (6.2%), 200: $SPFCINPF_2$ (9.8%), 184: SPF_2NPF_2 (4.6%), 168: $PFCINPF_2$ (4.6%), 164: POF_2Br (4.6%), 152: PF_2NPF_2 (3.1%), 145: $POFBr$ (4.6%), 104: POF_3 (37.3%), 85: POF_2 (100%), 79: Br (32.1%), 69: PF_2 (38.7%), 66: POF (12.4%), 63: SP (9.3%), 50: PF (15.6%), 35: Cl (9.3%), 32: S (7.8%), 31: P (6.2%).

IR: 1370 sst, 955 sst, 880 sst, 805 sst, 735 s, 680 sst, 530 sst, 425/cm st.

^{19}F -NMR: PF_2 -Teil: $\delta_F = +34.5$ ppm, $SPFCl$ -Teil: $\delta_F = +5.3$ ppm.

[463/69]