

Herbert W. Roesky und Walter Grosse Böwing

## Spaltungsreaktionen an der Silicium-Stickstoff-Bindung mit *N*-Trihalogenphosphoranyliden-Verbindungen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

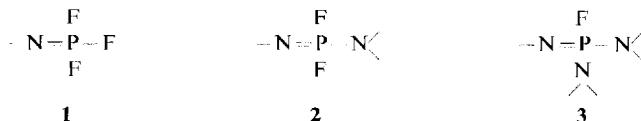
(Eingegangen am 9. Februar 1970)

Durch Reaktion von Verbindungen  $R-N=PX_3$  ( $R = FSO_2$ ,  $ClSO_2$  oder  $P_3N_3F_5$  und  $X = F$  oder  $Cl$ ) mit  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  und  $(CH_3)_3SiNCS$  erhielten wir die neuen Verbindungen **4–13**. Die Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben und ihre Struktur anhand NMR-spektroskopischer Daten diskutiert. Die Verbindungen werden weiterhin durch Analysen, IR- und einige Massenspektren charakterisiert. Nach vorläufigen Versuchen können wir folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität aufstellen:  $-N=PCl_3 > -N=PCl_2X > -N=PF_2Cl > -N=PF_3 \gg ClSO_2 > FSO_2$  ( $X = F$  oder  $-N(CH_3)_2$ ).

### Splitting Reactions at the Silicon-Nitrogen Bond with *N*-Trihalophosphoranyliden Compounds<sup>1)</sup>

By reaction of compounds of the type  $R-N=PX_3$  ( $R = FSO_2$ ,  $ClSO_2$  or  $P_3N_3F_5$  and  $X = F$  or  $Cl$ ) with  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  and  $(CH_3)_3SiNCS$  we obtained the new compounds **4–13**. The properties of these substances are described and their structures are discussed on the basis of n. m. r. spectroscopic data. The compounds are further characterized by analyses as well as by i. r. and mass spectra. After preliminary experiments we can set up the following series with decreasing reactivity:  $-N=PCl_3 > -N=PCl_2X > -N=PF_2Cl > -N=PF_3 \gg ClSO_2 > FSO_2$  ( $X = F$  or  $-N(CH_3)_2$ ).

Das chemische Verhalten der noch nicht lange bekannten Verbindungen mit *N*-Trifluorphosphoranyliden-Gruppierung **12–6)** wurde bisher kaum untersucht. Wir waren daran interessiert, die Fluoratome in **1** teilweise gegen Liganden zu ersetzen, die eine Stickstoff-Phosphor-Bindung eingehen. Folgende Abkömmlinge sind dabei denkbar:



<sup>1)</sup> Phosphorverbindungen, 52. Mitteil. – 51. Mitteil.: H. W. Roesky und L. F. Grimm, Angew. Chem. **82**, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 244 (1970).

<sup>2)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 13 (1969).

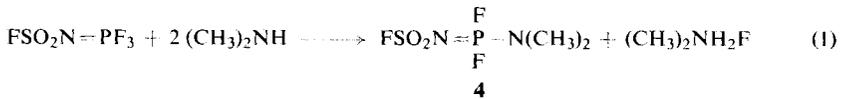
<sup>3)</sup> M. Lustig, Inorg. Chem. **8**, 443 (1969).

<sup>4)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **102**, 2319 (1969).

<sup>5)</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 (1969).

<sup>6)</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 597 (1969).

Kürzlich konnten wir bei den Thiophosphorylverbindungen zeigen, daß die Sili-  
cium-Stickstoff-Bindung erfolgreich mit Phosphor-Fluor-Verbindungen gespalten  
werden kann<sup>7,8)</sup>. Diese Methode haben wir jetzt auch bei Fluorsulfonyl-, Chlor-  
sulfonyl- und trimeren Fluorosphosphazen-Verbindungen angewendet. Zur einfacheren  
Strukturaufklärung mittels IR- und NMR-Spektren verwendeten wir die Methylderiva-  
tive. Für die Darstellung der Verbindung **4** haben wir zwei Reaktionswege ausge-  
arbeitet, die beide von  $\text{FSO}_2\text{N}=\text{PF}_3$  ausgehen:



Die erste Methode liefert **4** nicht in reiner Form. Es entstehen einige Reaktions-  
produkte, die destillativ nicht voneinander getrennt werden konnten. Die zweite  
Darstellung ergibt **4** mit 81% Ausbeute. Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bekräftigen, daß  
die Substitution an der  $-\text{N}=\text{PF}_3$ -Gruppe erfolgt. Der Austausch des Fluoratoms  
an der Fluorsulfonylgruppe wäre ebenfalls denkbar. Die isomere Verbindung **4a**



kann man jedoch durch die <sup>19</sup>F-NMR-Signale (Tab. 1) sehr einfach ausschließen.

Tab. 1. <sup>19</sup>F-NMR-Verschiebung einiger Fluorsulfonylverbindungen

Verbindung	$\delta_{\text{F}}$ (ppm) $\text{FSO}_2$ -Teil
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>4</b> )	-58.0
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PF}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ( <b>5</b> )	-58.9
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{NCS}$ ( <b>6</b> )	-57.6
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>7</b> )	-59.2
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ( <b>8</b> )	-58.6
$\text{FSO}_2\text{NCH}_3\text{COF}^{9)}$	-52.1
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{PBr}_3^{10)}$	-61.4
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}^{11)}$	-59.2
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{SCl}_2^{11)}$	-61.4
$\text{FSO}_2\text{NH}_2^{11)}$	-57.0

<sup>7)</sup> H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem., im Druck.

<sup>8)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **103**, 1664 (1970).

<sup>9)</sup> H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem. Letters **5**, 173 (1969).

<sup>10)</sup> H. W. Roesky, Z. anorg. allg. Chem. **367**, 151 (1969).

<sup>11)</sup> H. W. Roesky, Angew. Chem. **79**, 724 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 711 (1967).

Für das F-Atom am Schwefel tritt ein Resonanzsignal bei niederen Feldstärken auf, wie es für eine Fluorsulfonylgruppe charakteristisch ist. Die am Phosphor gebundenen Fluoratome ergeben infolge von Spin-Spin-Kopplung mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern ein Dublett gleicher Intensität. Die Resonanzsignale sind gegenüber  $\text{CFCl}_3$  nach höheren Feldstärken verschoben. Die Feinstruktur der Signale zeigt außerdem eine Kopplung zwischen den Protonen und den am Phosphor gebundenen Fluoratomen. Die Intensitäten der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale verhalten sich wie 1:1:1. Zum Vergleich sind in Tab. 1 einige weitere Fluorsulfonylverbindungen aufgeführt.

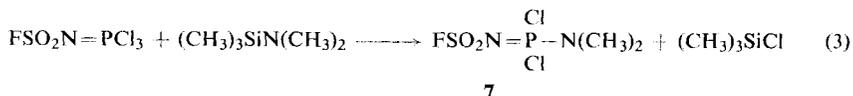
Die Spaltungen an der Si-N-Bindung hängen sehr stark von den Substituenten am Stickstoff ab (Tab. 2). Die Reaktionen mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$  verlaufen glatt und mit guten Ausbeuten. Trimethylsilylisothiocyanat reagiert nur noch unter verschärften Bedingungen und in geringer Ausbeute. Substituenten, die die Basizität am Stickstoff erhöhen, können leichter in Phosphorverbindungen eingeführt werden.

Tab. 2. Substituierte *N*-Halogenphosphoranyliden-Verbindungen

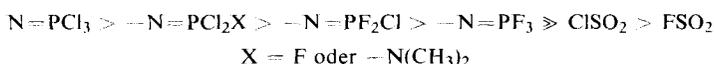
Verbindung	Ausb. (%)	Sdp./Torr	Schmp.
4 $\text{FSO}_2\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	81	70°/0.01	
5 $\text{FSO}_2\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	84	117°/0.01	
6 $\text{FSO}_2\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	17	41°/0.01	
7 $\text{FSO}_2\text{N}=\underset{\text{Cl}}{\text{P}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	90		40°
8 $\text{FSO}_2\text{N}=\underset{\text{Cl}}{\text{P}}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	91		48°
9 $\text{ClSO}_2\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	60	103°/0.01	
10 $\text{ClSO}_2\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	12	62°/0.01	
11 $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\underset{\text{Cl}}{\text{P}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	80	82°/0.01	
12 $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\underset{\text{Cl}}{\text{P}}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	83	97°/0.01	
13 $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\underset{\text{F}}{\text{P}}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	12	70°/13	

Dieses Verfahren ist auch auf die Chlorsulfonyl- (9, 10) und trimeren Phosphazenen-Analogen (13) übertragbar. *N*-Trichlorphosphoranyliden-Verbindungen,  $-\text{N}=\text{PCl}_3$ ,

reagieren mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen unter Abspaltung von Trimethylchlorosilan:



In dieser Verbindung läßt sich ein weiteres Chloratom durch eine  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe ersetzen (8). Die gleiche Umsetzung mit  $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PF}_3$  liefert Trimethylfluorsilan und  $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (9). Auch hierbei wird das Chloratom an der Sulfonylgruppe nicht ersetzt. Geht man von der gemischten  $-\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$ -Verbindung aus, so reagiert zuerst das Chloratom. Zusammenfassend können wir folgende Reihe mit abnehmender Reaktivität aufstellen:



Da jedoch relativ wenige Experimente vorliegen, kann die Allgemeingültigkeit dieser Reihe nicht als gewährleistet angesehen werden.

### Eigenschaften

Die Isothiocyanatverbindungen 6, 10 und 13 sind leicht gelb gefärbt, alle übrigen sind farblose Flüssigkeiten oder bilden farblose Kristalle. Die Hydrolyseempfindlichkeit ist bei den  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Derivaten gegenüber den Ausgangsverbindungen deutlich geringer. Durch Massenspektren konnte in einigen Fällen ein monomerer Molekulaufbau in der Gasphase gesichert werden. Dieses Ergebnis wird durch die verhältnismäßig hohe Flüchtigkeit der Verbindungen bestätigt.

Herrn Dipl.-Phys. *D. Böhler* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. *E. Niecke* für die Messung von  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, 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 Unterstützung zu Dank verpflichtet.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre von trockenem und gereinigtem Stickstoff durchgeführt, die verwendeten Glasgeräte vorher sorgfältig getrocknet und heiß zusammengesetzt.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56/60 Varian, die IR-Spektren im Leitgerät und die Massenspektren mit einem UF CH 4 Atlas Massenspektrometer aufgenommen. Als äußerer Standard diente  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und  $\text{CFCl}_3$  für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren. Flüssigkeiten wurden in Substanz vermessen, Festkörper in  $\text{CCl}_4$  gelöst. Die IR-Spektren der Festkörper wurden in KBr vermessen.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{FSO}_2\text{N}(\text{PCl}_3)^{12)}$ ,  $\text{FSO}_2\text{N}(\text{PF}_3)^{3,5)}$ ,  $\text{ClSO}_2\text{N}(\text{PF}_3)^{6)}$ ,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{PCl}_3)^{13)}$  und  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{PF}_3)^{5)}$  wurden nach Literaturangaben dargestellt.

<sup>12)</sup> *S. Kongpricha, W. C. Preusse und R. Schwarzer*, Abstr. 148th meeting, 3k, Amer. chem. Soc., Chicago 1964.

<sup>13)</sup> *H. W. Roesky und E. Niecke*, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 463 (1968).

*N*-[Difluor-dimethylamino-phosphoranyliden]-sulfonylfluoridamid (4) aus  $FSO_2NPF_3$  und  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  nach Gleichung (2): In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter läßt man zu 18.5 g (0.1 Mol)  $FSO_2NPF_3$  in 100 ccm  $CCl_4$  langsam 11.8 g (0.1 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  tropfen. Der Reaktionskolben wird dabei durch Eiswasser gekühlt. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach Fraktionierung erhält man 17.0 g (81 mMol) (81%). Sdp.<sub>0.01</sub> 70°.

$C_2H_6F_3N_2O_2PS$  (210.1) Ber. C 11.44 H 2.88 F 27.06 N 13.34 P 14.41 S 15.27  
Gef. C 11.4 H 3.1 F 27.0 N 13.3 P 14.6 S 15.1

IR<sup>14)</sup>: ≈ 2950 m, 1500 st, 1465 st, 1390 sst, 1280 sst, 1205 sst, 1175 st, 1075 st, 1030 sst, 960 sst, 850 st, 760 st, 680 m, 595 st, 555 m, 535 st, 450/cm st.

<sup>19</sup>F-NMR<sup>15)</sup>:  $J_{F(P)}-P = 1025$ ,  $J_{F(S)}-P = 4.2$ ,  $J_{F-F} = 8.1$  Hz;  $\delta_{F(S)} = -58.0$ ,  $\delta_{F(P)} = +79.43$  ppm.

<sup>1</sup>H-NMR:  $J_{H-P} = 12.4$ ,  $J_{H-F(P)} = 2.2$  Hz;  $\delta_H = -2.96$  ppm.

Massenspektrum: *m/e* 210  $FSO_2NPF_2N(CH_3)_2$  (19%), 195  $FSO_2NPF_2NCH_3$  (1%), 191  $FSO_2NPFN(CH_3)_2$  (2%), 175  $FSO_2NPFN(CH_3)_2$  (4%), 166  $FSO_2NPF_2$  (16%), 128  $FSO_2NP$  (6%), 112  $NPF_2NCH_3$  (8%), 99  $PF_2NCH_3H$  (17%), 83  $NPF_2$  (12%), 80  $PNCH_3$  (21%), 69  $PF_2$  (28%), 67  $SOF$  (16%), 64  $SO_2$  (5%), 44  $N(CH_3)_2$  (100%), 43  $NCH_3CH_2$  (99%), 29  $N(CH_3)$  (15%).

*N*-[Fluor-bis(dimethylamino)-phosphoranyliden]-sulfonylfluoridamid (5): Wie bei 4 läßt man zu 18.5 g (0.1 Mol)  $FSO_2NPF_3$  in 100 ccm  $CCl_4$  unter Eiskühlung 23.6 g (0.2 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  tropfen und erwärmt anschließend noch 2 Stdn. auf 40°. Reinigung erfolgt durch Destillation. Ausb. 19.0 g (84.5 mMol) (84%), Sdp.<sub>0.01</sub> 117°.

$C_4H_{12}F_2N_3O_2PS$  (235.2) Ber. C 20.42 H 5.14 F 16.16 N 17.86 P 12.87 S 13.63  
Gef. C 20.3 H 5.0 F 16.2 N 18.2 P 13.0 S 13.7

IR: ≈ 3000 m, 1500 m, 1460 m, 1370 sst, 1320 sst, 1230 sst, 1180 sst, 1070 m, 1015 sst, 890 st, 835 st, 775 st, 655 m, 595 st, 550 s, 525 m, 450/cm m.

<sup>19</sup>F-NMR:  $J_{F(P)}-P = 955$ ,  $J_{F-F} = 2.0$ ,  $J_{F(S)}-P = 5.5$  Hz;  $\delta_{F(S)} = -58.90$ ,  $\delta_{F(P)} = +82.50$  ppm.

<sup>1</sup>H-NMR:  $J_{H-P} = 11$ ,  $J_{H-F(P)} = 2.1$  Hz;  $\delta_H = -2.88$  ppm.

Massenspektrum: *m/e* 235  $FSO_2NPF[N(CH_3)_2]_2$  (6%), 216  $SO_2NPF[N(CH_3)_2]_2$  (1%), 200  $SONPF[N(CH_3)_2]_2$  (1%), 191  $FSO_2NPFN(CH_3)_2$  (2%), 175  $FSO_2NPFN(CH_3)_2$  (1%), 128  $FSO_2NP$  (7%), 94  $PNF(CH_3)_2$  (21%), 78  $SO_2N$  (3%), 60  $PNCH_3$  (2%), 58  $PNCH$  (4%), 45  $PN$  (84%), 44  $N(CH_3)_2$  (100%), 43  $NCH_3CH_2$  (44%), 42  $N(CH_2)_2$  (82%), 29  $NCH_3$  (2%), 28  $NCH_2$  (13%).

*N*-[Difluor-isothiocyano-phosphoranyliden]-sulfonylfluoridamid (6): Wie bei 4 läßt man zu 55.5 g (0.3 Mol)  $FSO_2NPF_3$  bei Raumtemp. 39.6 g (0.3 Mol)  $(CH_3)_3SiNCS$  tropfen, erwärmt anschließend 12 Stdn. unter Rühren auf 60° und destilliert: 12.0 g  $FSO_2NPF_2NCS$  (52 mMol) (17%), Sdp.<sub>0.01</sub> 41°.

$CF_3N_2O_2PS_2$  (224.1) Ber. C 5.36 F 25.43 N 12.50 P 13.82 S 28.62  
Gef. C 5.3 F 25.7 N 12.5 P 13.6 S 28.5

IR: ≈ 3300 s, ≈ 2600 s, 1960 sst, 1400 sst, 1290 sst, 1210 sst, 1140 st, 1060 st, 915 m, 820 st, 765 st, 585 m, 545/cm m.

<sup>19</sup>F-NMR:  $J_{F(P)}-P = 983$ ,  $J_{F-F} = 6$ ,  $J_{F(S)}-P = 8.7$  Hz;  $\delta_{F(S)} = -57.62$ ,  $\delta_{F(P)} = +72.24$  ppm

<sup>14)</sup> s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

<sup>15)</sup> F(P) = Fluor am Phosphor gebunden, F(S) = Fluor am Schwefel gebunden.

*N*-[Dichlor-dimethylamino-phosphoranyliden]-sulfonylfluoridamid (7): Wie bei 4 werden 23.4 g (0.1 Mol)  $FSO_2NPCI_3$  und 11.8 g (0.1 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion saugt man unter vermindertem Druck alle Flüssigkeit ab und kristallisiert aus  $CCl_4$  um. Ausb. 21.0 g  $FSO_2NPCI_2N(CH_3)_2$  (90 mMol) (90%), Schmp. 40°.

$C_2H_6Cl_2FN_2O_2PS$  (243.0) Ber. C 9.88 H 2.49 Cl 29.17 F 7.82 N 11.53 P 12.74 S 13.19  
Gef. C 9.7 H 2.5 Cl 29.3 F 8.2 N 11.7 P 12.6 S 13.2

IR:  $\approx 3000$  m, 1470 m, 1380 st, 1250 st, 1200 m, 1170 m, 1070 s, 1020 m, 830 st, 740 st, 575 st, 540/cm st.

$^{19}F$ -NMR:  $J_{F-P} = 4.7$  Hz;  $\delta_F = -59.2$  ppm.

$^1H$ -NMR:  $J_{H-P} \approx 16.6$  Hz;  $\delta_H = -3.19$  ppm.

*N*-[Chlor-bis(dimethylamino)-phosphoranyliden]-sulfonylfluoridamid (8): Analog 5 werden 23.4 g (0.1 Mol)  $FSO_2NPCI_3$  und 23.6 g (0.2 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  umgesetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels und des gebildeten  $(CH_3)_3SiCl$  wird aus  $CCl_4$  umkristallisiert. Ausb. an  $FSO_2NPCI_2N(CH_3)_2$  23.0 g (91.5 mMol) (91%), Schmp. 48°.

$C_4H_{12}ClFN_3O_2PS$  (251.6) Ber. C 19.09 H 4.81 Cl 14.09 F 7.55 N 16.70 P 12.31 S 12.74  
Gef. C 19.2 H 4.9 Cl 14.3 F 7.4 N 16.8 P 12.1 S 12.8

IR:  $\approx 3000$  m,  $\approx 2050$  s, 1460 st, 1350 st, 1200 st, 1070 st, 1000 st, 890 s, 830 st, 730 st, 680 st, 580 st, 550 st, 495 m, 440/cm s.

$^{19}F$ -NMR:  $J_{F-P} = 1.6$  Hz;  $\delta_F = -58.60$  ppm.

$^1H$ -NMR:  $J_{H-P} = 13.5$  Hz;  $\delta_H = -3.00$  ppm.

*N*-[Difluor-dimethylamino-phosphoranyliden]-sulfonylchloridamid (9): Wie bei 4 werden 20.1 g (0.1 Mol)  $ClSO_2NPF_3$  und 11.8 g (0.1 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$  umgesetzt. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt. Ausb. 13.5 g  $ClSO_2NPF_2N(CH_3)_2$  (60 mMol) (60%), Sdp.<sub>0.01</sub> 103°.

$C_2H_6ClF_2N_2O_2PS$  (226.6) Ber. C 10.60 H 2.67 Cl 15.65 F 16.77 N 12.36 P 13.67 S 14.15  
Gef. C 10.5 H 2.9 Cl 15.9 F 16.6 N 12.1 P 13.7 S 14.4

IR:  $\approx 3300$  s,  $\approx 2950$  s, 1490 m, 1460 m, 1360 sst, 1250 sst, 1170 sst, 1070 st, 1040 sst, 935 sst, 810 st, 690 st, 585 st, 510 sst, 455/cm s.

$^{19}F$ -NMR:  $J_{F-P} = 1036$ ,  $J_{F-H} = 2.1$  Hz;  $\delta_F = +79.20$  ppm.

$^1H$ -NMR:  $J_{H-P} = 10.2$ ,  $J_{H-F} = 2.4$  Hz;  $\delta_H = -3.12$  ppm.

*N*-[Difluor-isothiocyanato-phosphoranyliden]-sulfonylchloridamid (10): Aus 60.3 g (0.3 Mol)  $ClSO_2NPF_3$  und 39.6 g (0.3 Mol)  $(CH_3)_3SiNCS$ , wie für 6 beschrieben. Nach Destillation 9.0 g  $ClSO_2NPF_2NCS$  (37 mMol) (12%), Sdp.<sub>0.01</sub> 62°.

$CClF_2N_2O_2PS_2$  (251.6) Ber. C 4.99 Cl 14.74 F 15.79 N 11.64 P 12.87 S 26.66  
Gef. C 4.9 Cl 14.8 F 16.1 N 11.3 P 12.9 S 26.4

IR:  $\approx 2600$  s, 2250 s, 1970 sst, 1370 sst, 1240 sst, 1170 sst, 1130 st, 950 sst, 785 sst, 585 sst, 555 m, 485/cm st.

$^{19}F$ -NMR:  $J_{F-P} = 993$  Hz;  $\delta_F = +72.51$  ppm.

*N*-[Dichlor-dimethylamino-phosphoranyliden]-tris(phosphornitrid)-pentafluoridamid(11): Wie bei 4 aus 38.6 g (0.1 Mol)  $P_3N_3F_5NPCI_3$  und 11.8 g (0.1 Mol)  $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ . Nach Destillation 31.0 g  $P_3N_3F_5NPCI_2N(CH_3)_2$  (79 mMol) (80%), Sdp.<sub>0.01</sub> 82°.

$C_2H_6Cl_2F_5N_5P_4$  (390.0) Ber. C 6.16 H 1.55 Cl 18.19 F 24.36 N 17.96 P 31.78  
Gef. C 6.0 H 1.6 Cl 18.3 F 24.7 N 18.0 P 31.3

IR:  $\approx$ 2950 m,  $\approx$ 2100 s,  $\approx$ 2000 s, 1490 m, 1450 st, 1330 sst, 1260 sst, 1170 st, 1060 m, 1005 sst, 930 st, 875 st, 825 sst, 800 sst, 735 st, 720 st, 565 st, 518 st, 465 st, 430/cm m.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}} = -2.88$  ppm.

*N*-[Chlor-bis(dimethylamino)-phosphoranyliden]-tris(phosphornitrid)-pentafluoridamid (**12**): Aus 38.6 g (0.1 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPFCl}_3$  und 23.6 g (0.2 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ , wie bei **5**. Das Produkt wird durch Destillation gereinigt. Ausb. 33.0 g (83 mMol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPFCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (83%), Sdp.<sub>0.01</sub> 97°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ClF}_5\text{N}_6\text{P}_4$  (398.5) Ber. C 12.06 H 3.03 Cl 8.89 F 23.83 N 21.09 P 31.09

Gef. C 12.1 H 3.3 Cl 9.3 F 23.7 N 20.9 P 30.3

IR:  $\approx$ 2940 m, 1480 m, 1460 m, 1250 sst, 1180 st, 1070 st, 995 st, 925 st, 870 m, 825 st, 755 st, 725 m, 670 sst, 565 m, 520 m, 463/cm st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}} = -3.02$  ppm.

*N*-[Difluor-isothiocyanato-phosphoranyliden]-tris(phosphornitrid)-pentafluoridamid (**13**): Aus 66.4 g (0.2 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_3$  und 26.4 g (0.2 Mol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}$ , wie für **6** beschrieben. Nach Destillation Ausb. 9.4 g  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_2\text{NCS}$  (25 mMol) (12%), Sdp.<sub>13</sub> 70°.

$\text{CF}_7\text{N}_5\text{P}_4\text{S}$  (371.0) Ber. C 3.24 F 35.85 N 18.88 P 33.49 S 8.64

Gef. C 3.5 F 35.1 N 18.8 P 32.9 S 8.7

IR:  $\approx$ 1980 sst, 1400 st, 1280 sst, 1130 m, 1010 m, 940 st, 840 st, 790 st, 730 st, 630 s, 465 st, 445/cm m.