

Edgar Niecke, Oskar Glemser und Horst Thamm

***N*-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefelimide („*N*-Pentafluorocyclotriphosphazoschwefelimide“)¹⁾**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 14. Mai 1970)

$P_3N_3F_5NH_2$ (1) reagiert mit Lewis-aciden Schwefelhalogeniden wie SF_4 und $OSCl_2$ zu $P_3N_3F_5NSF_2$ (2) und $P_3N_3F_5NSO$ (3). Mit PCl_5 setzt sich 3 zu $P_3N_3F_5NSCl_2$ (4) um. In Gegenwart katalytischer Mengen Pyridin erhält man aus 3 bei 100° unter SO_2 -Abspaltung $P_3N_3F_5NSNP_3N_3F_5$ (5). Die IR-, NMR- und Massenspektren werden mitgeteilt.

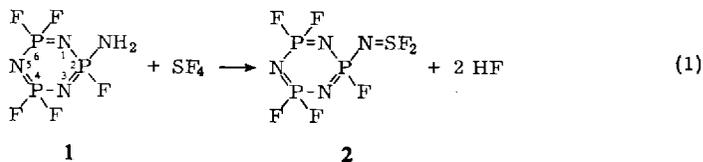
***N*-[2.4.4.6.6-Pentafluoro-1,3,5,2,4,6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]sulphurimides („*N*-(Pentafluorocyclotriphosphazo)sulphurimides“)¹⁾**

$P_3N_3F_5NH_2$ (1) reacts with sulfurhalogen Lewis acids such as SF_4 and $OSCl_2$ to give $P_3N_3F_5NSF_2$ (2) and $P_3N_3F_5NSO$ (3). 3 reacts with PCl_5 producing $P_3N_3F_5NSCl_2$ (4). In the presence of catalytic amounts of pyridine and at 100° , SO_2 is eliminated from 3 and $P_3N_3F_5NSN-P_3N_3F_5$ (5) is formed. The i.r., n.m.r. and mass spectra are reported.

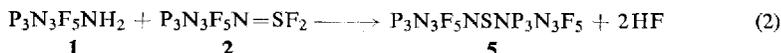
Im Rahmen unserer Untersuchungen am Hexafluorocyclotriphosphazen gelang uns die Synthese von „Pentafluorocyclotriphosphazo-schwefelimiden“ des Typs



Als Ausgangsverbindung diente das durch Ammonolyse von $P_3N_3F_6$ zugängliche Amid 1. Bringt man 1 in einem Stahlautoklaven mit SF_4 bei 90° in Gegenwart von NaF als HF-Fänger zur Umsetzung, so erhält man das entsprechende Schwefeldifluorimid-Derivat 2.

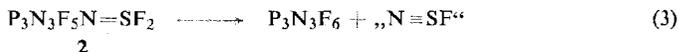


In einer Nebenreaktion wird in geringem Umfang die Bildung eines gelbbraunen Materials beobachtet, das sich mit dem bei der Pyrolyse des Schwefeloxidimids 3 erhaltenen (vgl. Gl. (7)) als identisch erweist. Wahrscheinlich bildet es sich gemäß



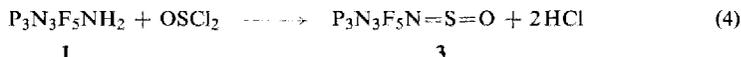
¹⁾ V. Mitteil. über Fluorocyclotriphosphazene; IV. Mitteil.: O. Glemser, E. Niecke und H. Thamm, Z. Naturforsch., im Druck.

2 ist bei Raumtemperatur eine gegen Hydrolyse empfindliche Flüssigkeit, die sich nach einigen Tagen unter Selbstzersetzung nach

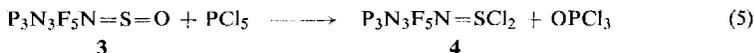


gelbbraun verfärbt.

In siedendem OSCl_2 setzt sich **1** in hoher Ausbeute zu „N-Pentafluorocyclotriphospho-schwefeloxidimid“ (**3**) um. Der bei der Reaktion anfallende Anteil an der Schwefeldiimidverbindung **5** liegt unter 5%.

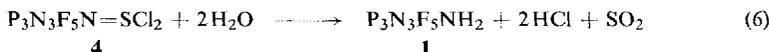


Mit PCl_5 läßt sich **3** in das Schwefeldichloridimid-Derivat **4** überführen. Die Bildung der entsprechenden Trichlorphosphazoverbindung, die unter Abspaltung von OSCl_2 verläuft und als Konkurrenzreaktion bei der Umsetzung zwischen $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ und PCl_5 auftritt²⁾, ist nicht zu beobachten.

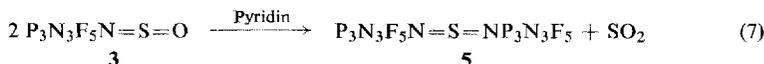


Die Verbindungen **3** und **4** sind bei Raumtemperatur wasserklare Flüssigkeiten, die sich unter Normalbedingungen unzersetzt destillieren lassen.

Während **3** von Wasser bei 20° praktisch nicht angegriffen wird, wird **4** unter Rückbildung des Amids **1** rasch hydrolysiert.



Die schon bei der Synthese der Schwefeloxidimid-Verbindung **3** zu beobachtende intermolekulare SO_2 -Abspaltung wird katalytisch durch Pyridin noch erheblich gesteigert und kann zur Darstellung von „N,N'-Bis(pentafluorecylotriphosphazo)-schwefeldiimid“ (**5**) dienen.



5 ist bei Raumtemperatur ein gelber Festkörper, wie alle Schwefeldiimide ausgesprochen hydrolyseempfindlich. Oberhalb 140° findet spontan Zersetzung statt, die zu kautschukartigen tiefbraun gefärbten Produkten führt.

In Tab. 1 sind die interessierenden Frequenzen der IR-Spektren von **2**, **3** und **4** sowie des Raman-Spektrums von **5** aufgeführt.

Tab. 1. IR-Daten der N-Pentafluorocyclotriphosphazo-schwefelimide (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$	$\nu(\text{S}=\text{N})$	$\nu(\text{P}=\text{N})$	$\nu_{\text{s}}(\text{SX})$	$\nu_{\text{as}}(\text{SX})$
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSF}_2$ (2)	1264	1365	736	798	686
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSO}$ (3)	1279	1250	750	—	—
		1169			
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSCl}_2$ (4)	1272	1232	751	522	440
$(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N})_2\text{S}$ (5)	1270	1270?	751	—	—
		1185	739		

²⁾ S. P. v. Halasz, Dissertation, Univ. Göttingen 1969.

Wie aus der Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$ zu entnehmen ist, werden diese Ringvalenzschwingungen nur wenig durch Kopplungseffekte mit den in diesen Bereich fallenden $\nu(\text{S}=\text{N})$ -Banden verfälscht. Für $\nu(\text{P}-\text{N})$ beobachtet man entsprechend einer Phosphor-Stickstoff-Einfachbindung eine relativ scharfe Absorption um $750/\text{cm}$, die im Schwefeldifluorimid-Derivat **2** infolge einer Wechselwirkung mit $\nu_3(\text{SF})$ um 15 Wellenzahlen erniedrigt in Erscheinung tritt. Zum Ausdruck kommt dieser Kopplungseffekt ebenfalls in der sehr hohen Lage von $\nu_3(\text{SF})$, die in Amidoschwefeldifluorid-Verbindungen im allgemeinen in einem Bereich von $695-760/\text{cm}$ anzutreffen ist³⁾.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man für das $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$ -Gerüst durch Kopplung der Fluoratome mit dem benachbarten Phosphoratom zwei Dubletts (Intensitätsverhältnis 4:1) komplexer Struktur. Die näherungsweise den Spektren zu entnehmenden Daten für $\delta_{^{19}\text{F}}$ und J_{FP} sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. NMR-Daten (bezogen auf CFCl_3 als äußeren Standard)

Verbindung	δ (ppm)		J_{FP} (Hz)	
	(=PF ₂)	(=PFX)	(=PF ₂)	(=PFX)
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSF}_2$ (2)	70	51.5	880	900
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSO}$ (3)	70	57	890	920
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NSCl}_2$ (4)	69	51.5	900	920
$(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N})_2\text{S}$ (5)	70	55.5	890	920

Aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der $-\text{NSF}_2$ -Gruppierung in **2** lassen sich die folgenden Parameter ablesen:

$$\delta_{^{19}\text{F}}(\text{F}_2\text{SN}) = -59.5 \text{ ppm}, \quad {}^3J_{\text{FP}}(\text{F}_2\text{SNP}) = 26 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{\text{FP}}(\text{F}_2\text{SNPF}) = 5 \text{ Hz} \text{ und } {}^5J_{\text{FP}}(\text{F}_2\text{SNPNP}) = 1.8 \text{ Hz}$$

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in flüssiger Phase kapillar bzw. als Festsubstanz in Nujol zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen.

Für die Massenspektren stand ein Atlas CH4Gerät, für die ^{19}F -NMR-Messungen ein Varian A 56-60 Spektrometer zur Verfügung.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-amino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V) in („Pentafluorocyclotriphosphazamid“, **1**) wurde nach Literaturangaben dargestellt⁴⁾, SF_4 als kommerzielles Produkt der Firma Ozark-Mahoning Co., Tulsa, USA, bezogen.

N-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefeldifluorimid („*N*-Pentafluorocyclotriphosphazo-schwefeldifluorimid“, **2**): 26 g **1** (0.11 Mol) werden mit 10 g NaF (0.24 Mol) innig vermischt und in einen 250-ccm-Stahlautoklaven gefüllt. Man kühlt mit flüssiger Luft und kondensiert in das evakuierte Reaktionsgefäß aus einer Vorratsbombe 13 g SF_4 (0.12 Mol). Der Autoklav wird innerhalb einer Stde. auf 90° gebracht und 4 Stdn. auf dieser Temperatur gehalten. Unumgesetztes SF_4 wird bei Raumtemperatur über eine Schutzfalle abgeblasen und die bis 0.01 Torr flüchtigen Produkte in einer Quarzfalle gesammelt. Durch wiederholte fraktionierende Destillation unter reduzierten Bedingungen erhält man schließlich 17 g (51%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp.₁₀₂ $75-76^\circ$.

$$\text{F}_7\text{N}_4\text{P}_3\text{S} \quad (313.9) \quad \text{Ber. F } 42.34 \quad \text{N } 17.84 \quad \text{P } 29.59 \quad \text{S } 10.21$$

$$\text{Gef. F } 41.3 \quad \text{N } 18.1 \quad \text{P } 28.8 \quad \text{S } 10.4$$

³⁾ R. Mews, Dissertation, Univ. Göttingen 1970.

⁴⁾ H. W. Roesky und E. Niecke, Chem. Commun. 1969, 282.

IR: 1365 st, 1264 sst, 1200 ms, 1020 m, 990 m sh, 975 m sh, 953 st, 888 mst, 847 st, 829 m sh, 798 st, 736 mst, 706 mst, 686 st, 573 ms, 565 s, 541 ms, 504 st, 482 m, 465 st, 416/cm m.

Massenspektrum: m/e 314 (87.8%) $P_3N_3F_5NSF_2$, 295 (9.6%) $P_3N_3F_5NSF$, 230 (100%) $P_3N_3F_5$ sowie weitere Bruchstücke.

N-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefeloxidimid („N-Pentafluorocyclotriphosphazo-schwefeloxidimid“, 3): 65 g (0.26 Mol) **1** und 200 ccm $OSCl_2$ werden unter Rückfluß (76°) bis zur Bildung einer klaren Lösung erhitzt. Unverbrauchtes $OSCl_2$ wird weitgehend bei Normalbedingungen destillativ entfernt und die verbleibende Substanz fraktioniert destilliert. Man isoliert 63 g (82%) einer blaß gelben Flüssigkeit. Sdp.₇₆₀ 143°.

$F_5N_4OP_3S$ (291.9) Ber. F 32.52 N 19.18 P 31.82 S 10.98

Gef. F 32.6 N 19.1 P 31.7 S 11.1

Massenspektrum: m/e 292 (32.2%) $P_3N_3F_5NSO$, 230 (100%) $P_3N_3F_5$ sowie weitere Bruchstücke.

IR: 1279 st, 1250 st, 1169 mst, 1198 ms, 1020 mst, 990 m sh, 975 m sh, 953 st, 886 st, 846 st, 828 m sh, 779 ms, 750 mst, 711 mst, 583 ms, 542 m, 503 m, 493 mst, 466 st, 409/cm mst.

N-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefeldichloridimid („N-Pentafluorocyclotriphosphazo-schwefeldichloridimid“, 4): In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Tropftrichter, versetzt man 14.5 g (0.07 Mol) PCl_5 allmählich unter Rühren mit 20.5 g (0.07 Mol) **3**. Die Reaktionsmischung wird zunächst eine Stde. bei Raumtemperatur gehalten und anschließend 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der größte Teil des entstandenen $OPCl_2$ bei 20 Torr abgezogen. Durch fraktionierende Destillation unter reduziertem Druck werden 16.5 g (68%) analysenreines Produkt erhalten. Sdp.₇₆₀ 188°.

$Cl_2F_5N_4P_3S$ (346.8) Ber. Cl 20.44 F 27.37 N 16.14 P 26.78 S 9.24

Gef. Cl 20.3 F 27.1 N 16.4 P 26.5 S 9.4

Massenspektrum: m/e 350 (0.05%) $P_3N_3F_5NS^{37}Cl_2$, 348 (0.2%) $P_3N_3F_5NS^{35,37}Cl_2$, 346 (0.28%) $P_3N_3F_5NS^{35}Cl_2$, 313 (17.1%) $P_3N_3F_5NS^{37}Cl$, 311 (47%) $P_3N_3F_5NS^{35}Cl$, 276 (1.8%) $P_3N_3F_5NS$, 230 (100%) $P_3N_3F_5$ sowie weitere Bruchstücke.

IR: 1276 sst, 1232 st, 1198 ms sh, 1020 m, 990 ms, 975 m, 950 st, 883 mst, 843 st, 827 m, 751 mst, 710 mst, 543 m, 522 m, 513 m, 490 m, 464 st, 440 m, 411/cm mst.

N,N'-Bis-[2.4.4.6.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)]-schwefeldiimid („N,N'-Bis(pentafluorocyclotriphosphazo)-schwefeldiimid“, 5): 14.5 g (0.05 Mol) **3** und 0.5 ccm Pyridin werden in einem 100-ccm-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler unter Rühren 20 Min. auf 100° erhitzt. Unter SO_2 -Entwicklung erhält man nach kurzer Zeit eine tiefrote Lösung, die beim Erkalten zu einer gelbbraun gefärbten Festsubstanz erstarrt. Die fraktionierende Vakuumdestillation liefert schließlich 7.5 g (59%) eines orangegelben Produktes. Schmp. 52°, Sdp._{1.0} 75–76°.

$F_{10}N_8P_6S$ (519.8) Ber. F 36.53 N 21.54 P 35.74 S 6.16

Gef. F 35.9 N 21.7 P 35.3 S 6.4

Massenspektrum: m/e ⁵⁾ 520 $P_3N_3F_5NSNP_3N_3F_5$, 501 $P_3N_3F_5NSNP_3N_3F_4$, 290 $P_3N_3F_5NSN$, 276 $P_3N_3F_5NS$, 230 $P_3N_3F_5$ sowie weitere Bruchstücke.

IR (in CCl_4 bzw. Nujol): 1270 sst, 1185 mst, 1010 m, 990 m, 975 m sh, 945 st, 885 mst, 845 st, 826 mst, 749 mst, 730 m, 698 m, 590 s, 580 m, 545 s, 532 m, 514 mst, 494 s, 488 s, 465 st, 455 m, 409/cm s.

⁵⁾ Auf eine Angabe der rel. Intensitäten wird verzichtet, da die Substanz als Festkörper vermessen wurde. [170/70]