

Herbert W. Roesky und Ludwig F. Grimm

Über die Darstellung von Verbindungen mit einem P—N—P-Gerüst¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

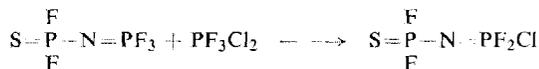
(Eingegangen am 15. Mai 1970)

N-Chlordifluorphosphoranylidene-Verbindungen reagieren mit wasserfreier oder deuterierter Ameisensäure zu den Verbindungen $S=PF_2NXPOF_2$, $S=PFCINXPOF_2$, $S=PCl_2NXPOF_2$ ($X = H$ oder D) (1–6). Die angegebenen Strukturen werden aufgrund von Massen-, IR- und NMR-Spektren wahrscheinlich gemacht. *N*-Trifluorphosphoranylidene-Verbindungen reagieren bei -80° in Äther mit Ammoniak zu den Amiden $S=PFCIN=PF_2NH_2$ (8) und $S=PCl_2N=PF_2NH_2$ (9). $S=PF_2N=PF_2NH_2$ (7) entsteht durch Dismutierung von 8. Analysen, 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Daten werden mitgeteilt.

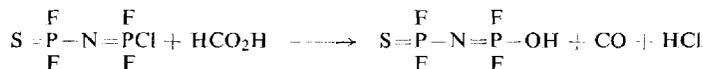
The Preparation of Compounds with a P—N—P-Skeleton¹⁾

N-Chlorodifluorphosphoranylidene compounds react with waterfree or deuterated formic acid to form the compounds $S=PF_2NXPOF_2$, $S=PFCINXPOF_2$, $S=PCl_2NXPOF_2$ ($X = H$ or D) (1–6). On the basis of mass-, i.r., and n.m.r. spectra the above mentioned structures have been assigned. *N*-Trifluorphosphoranylidene compounds react at -80° in ether with ammonia to give the amides $S=PFCIN=PF_2NH_2$ (8) and $S=PCl_2N=PF_2NH_2$ (9). $S=PF_2N=PF_2NH_2$ (7) is formed by dismutation of 8. Analysis, 1H -, ^{19}F - and ^{31}P n.m.r. data are reported.

Monomere Trifluorphosphoranylidene-Verbindungen reagieren mit überschüssigem PF_3Cl_2 unter Fluor-Chlor-Austausch²⁾.



Die gemischten Chlordifluorphosphoranylidene-Derivate schienen uns geeignet für die partielle Hydrolyse, weil dabei Chlorwasserstoff anstelle von HF entsteht. Aus unseren Umsetzungen mit Silicium-Stickstoff-Verbindungen konnten wir voraussetzen, daß die Hydrolyse an der $-N=PX_3$ -Gruppe einsetzt³⁾. Wir haben zum Hydrolysieren anstelle von Wasser wasserfreie Ameisensäure eingesetzt³⁾.

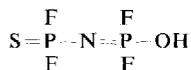
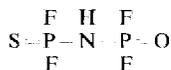
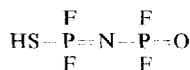


¹⁾ Phosphorverbindungen, 57. Mitteil. — 56. Mitteil.: H. W. Roesky, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. 102, 2319 (1969).

³⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. 103, 1664 (1970).

Die Reaktionen verliefen vollständig im Sinne der angegebenen Gleichung. Für das Hydrolyseprodukt sind prinzipiell drei isomere Formen denkbar:

**1a****1b****1c**

Bei der Hydrolyse von $\text{S}=\text{PF}_2\text{Cl}$ und $\text{S}=\text{PFCl}_2$ hatten wir wahrscheinlich gemacht, daß derartige isomere Formen leicht auftreten können^{4,5}). Aufgrund von IR-Untersuchungen nahmen wir zunächst an, daß ein Gleichgewicht zwischen **1a** und **1b** vorliegt und daß inter- und/oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind. Wir beobachteten im Bereich der P=O- und P=N-Valenzschwingung zwei starke Absorptionen, die wir zunächst der P=N-Schwingung in **1a** und der P=O-Schwingung in **1b** zuordneten.

Aufgrund von zwei Banden bei ungefähr 3000/cm konnten wir die Form **1c** ausschließen, denn in diesem Bereich treten NH- oder OH-Brückenschwingungen⁶) auf, während SH-Valenzschwingungen bei kleineren Wellenzahlen absorbieren. In Hydroxiden mit kovalenter Element-Sauerstoff-Bindung tritt neben der OH-Valenzschwingung eine Deformationsschwingung auf, so daß wir eine HNP- oder HOP-Deformations-

Tab. 1. Dargestellte P—N—P-Verbindungen

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr	$\nu_{\text{P=O}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{HN P}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{DN P}}$ (cm^{-1})	ν_{NH} (cm^{-1})	ν_{ND} (cm^{-1})
1 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{F} \end{array}$	90	38°/0.01	1330	1395		≈ 3000, 2750	
2 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{D} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{F} \end{array}$	92	34°/0.01	1330		1160		≈ 2220
3 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	90	62°/0.01	1325	1385		≈ 3000, 2720	
4 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{D} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	89	71°/0.01	1330		1150		≈ 2200
5 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	95	110°/0.01	1320	1380		≈ 3000, 2720	
6 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{D} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{PF}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	94	116°/0.01	1320				≈ 2200
7 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	5	26°/0.01	1370		ν_{asNH_2} (cm^{-1})	ν_{sNH_2} (cm^{-1})	δ_{NH_2} (cm^{-1})
8 $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	30	62°/0.01	1355		≈ 3500	≈ 3300	1600
9 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{S}=\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{F} \end{array}$	45	92°/0.01	1335		≈ 3500	≈ 3300	1600

4) H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 950 (1967).

5) H. W. Roesky, Chem. Ber. 100, 1447 (1967).

6) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

Tab. 2. Massenspektren

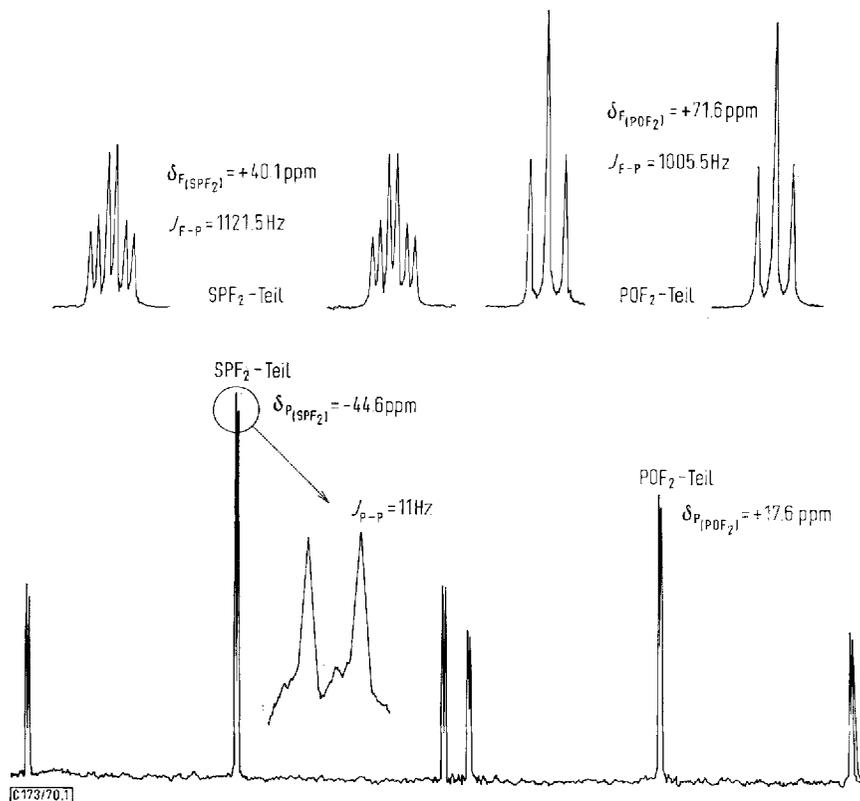
SPF ₂ NHPOF ₂ (1)		SPFCINDPOF ₂ (4)		SPCl ₂ NHPOF ₂ (5)		SPCl ₂ NDPOF ₂ (6)	
$\frac{m}{e}$ relative Intens.	Bruchstück	$\frac{m}{e}$ relative Intens.	Bruchstück	$\frac{m}{e}$ relative Intens.	Bruchstück	$\frac{m}{e}$ relative Intens.	Bruchstück
201	100.0	218	37.5	233	66.7	234	30.8
	SPF ₂ NHPOF ₂ (Molekül-Ion)		SPFCINDPOF ₂ (Molekül-Ion)		SPCl ₂ NHPOF ₂ (Molekül-Ion)		SPCl ₂ NDPOF ₂ (Molekül-Ion)
199	54.5	202	5.0	198	100.0	199	100.0
187	17.7	183	78.8	166	49.3	167	19.3
182	8.2	167	5.6	162	9.1	133	6.4
169	5.1	151	21.3	133	11.4	130	79.5
168	17.1	130	17.5	130	72.0	114	3.2
166	13.9	117	8.1	114	6.1	101	18.0
155	12.7	107	20.0	101	15.9	98	5.1
150	11.4	88	4.4	85	28.0	85	91.5
130	8.9	85	26.2	69	23.5	69	81.5
115	14.5	82	8.7	66	9.1	66	20.5
107	3.8	69	18.8	63	48.5	63	97.5
101	20.3	66	2.5	50	3.8	50	16.7
85	16.5	63	4.4	47	15.2	47	94.0
82	16.0	50	5.2	46	39.5	46	66.5
69	100.0	47	10.0	45	4.5	45	12.8
50	10.1	46	11.2	36	22.7	35	35.3
47	69.7	37	46.3	35	9.1	32	79.5
46	50.8	36	100	32	11.4	31	26.3
45	2.5	35	20.5	31	4.5		
32	11.4	32	2.5				
31	2.5	31	1.3				

schwingung im Bereich der P=N- oder P=O-Valenzschwingung nicht ausschließen konnten. Wir haben deshalb in diesen Verbindungen das Proton durch Deuterium ersetzt und beobachteten den üblichen Masseneffekt in der Valenzschwingung.

Weiterhin verschiebt sich hauptsächlich eine Bande um etwa 200/cm im Bereich der P=O- und P=N-Valenzschwingung. Aus der Gegenüberstellung der Wellenzahlen in Tab. 1 ersieht man, daß die andere Bande nahezu lagekonstant bleibt. Danach muß man ein Gleichgewicht zwischen **1a** und **1b** ausschließen. Es kann **1a** oder **1b** vorliegen. Daß im Bereich der OH- oder NH-Valenzschwingung zwei Banden auftreten, kann man durch die Existenz zweier Gleichgewichtslagen ähnlicher Energie erklären, die das Proton zwischen den O- und/oder N-Atomen einnehmen kann⁶⁾.

Die Massenspektren stehen im Einklang mit der isomeren Form **b**. Man beobachtet keine Bruchstücke mit SH-Gruppen. Es treten jedoch PNH-Ionen auf, die die Molekülstruktur **b** in der Gasphase stützen. Tab. 2 zeigt die Zuordnung der Ionen. In allen Fällen beobachteten wir den Molekülpeak.

Zur vollständigen Strukturaufklärung haben wir ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen. Das ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektrum von $S=PF_2NHPOF_2$ (**1**) ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Auffallend klein sind die ³¹P-³¹P-Kopplungskonstanten;



Abbild. 1. Oben: ¹⁹F-NMR-Spektrum von SPF_2NHPOF_2 (**1**) bei 30° (CCl_3F äußerer Standard), unten: ³¹P-NMR-Spektrum von **1** bei 30° (85proz. H_3PO_4 äußerer Standard)

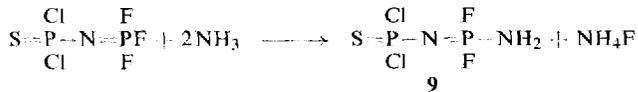
dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **1b**. Im Verhältnis zu P—N=P-Verbindungen mit einer N=P-Doppelbindung sind die Kopplungskonstanten um eine Zehnerpotenz kleiner (s. Tab. 3).

Tab. 3. ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten

Verbindung	J_{PNP} (Hz)	Verbindung	J_{PNP} (Hz)
S=PF ₂ N=PF ₃ ⁷⁾	136	S=PCl ₂ N=PF ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	47.5
S=PFClN=PF ₃ ⁷⁾	105	S=PCl ₂ N=PF ₂ NH ₂	57
S=PF ₂ N=PF ₂ C ₆ H ₅ ¹⁾	74	S=PFClN=PF ₂ NH ₂	89
S=PFClN=PF ₂ C ₆ H ₅ ¹⁾	47	S=PF ₂ N=PF ₂ NH ₂	120
S=PF ₂ N=PFN(CH ₃) ₂ N(C ₂ H ₅) ₂	85	S=PF ₂ -NH-POF ₂	11
S=PF ₂ N=PF ₂ NCS	125	S=PFCl-ND-POF ₂	8
S=PF ₂ N=PF ₂ N-C=NSi(CH ₃) ₃	124	S=PCl ₂ -NH-POF ₂	0
S=PF ₂ N=PF ₂ NHSi(CH ₃) ₃	116		

Aus dieser Gegenüberstellung kann man entnehmen, daß die Verbindungen im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur ebenfalls in der isomeren Form **b** vorliegen.

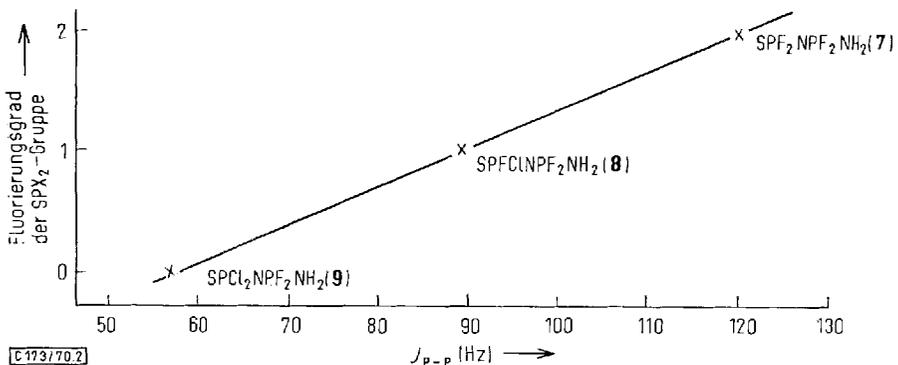
Für den Aufbau kettenförmiger Phosphor-Stickstoff-Verbindungen eignen sich am besten Amide, die mit PCl₅ oder PF₃Cl₂ umgesetzt werden. Mit Ammoniak reagieren Trifluorphosphoranyliden-Verbindungen unter Ersatz eines Fluoratoms, z. B.



Die Umsetzungen werden bei -80° in Diäthyläther ausgeführt. Das Molverhältnis wird genau 1 : 2 gewählt, um die Bildung höhersubstituierter Produkte zu vermeiden. Während die Verbindungen **8** und **9** entsprechend der angegebenen Gleichung entstehen, konnte **7** nur durch Dismutierung erhalten werden.



S=PF₂NPF₃ reagiert mit Ammoniak unter Spaltung der Phosphor-Stickstoff-Bindung. Die chlorierten Derivate sind im Ölpumpenvakuum nur unter teilweiser Zersetzung destillierbar. Die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten dieser Verbindungen zeigen eine lineare Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad (Abbild. 2).

Abbild. 2. Abhängigkeit der ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten vom Fluorierungsgrad

⁷⁾ E. Fluck und G. Heckmann, Z. Naturforsch. **24b**, 953 (1969).

Herrn Dipl.-Phys. *D. Böhler* danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. *E. Niecke* für die Messung von ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -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 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 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 P_4O_{10} geleitet. Die verwendeten Glas- bzw. Quarzgeräte wurden heiß zusammengesetzt.

Die ^{19}F -NMR- und ^1H -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 56/60, die ^{31}P -NMR-Spektren mit dem Bruker HX-Gerät, die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer Infracord 137 von Perkin-Elmer und die Massenspektren mit einem UF CH 4 Atlas Massenspektrometer aufgenommen. Als äußerer Standard diente $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ für die ^1H -NMR-Spektren, CFCl_3 für die ^{19}F -NMR-Spektren und 85proz. Phosphorsäure für die ^{31}P -NMR-Spektren.

Die *N*-Trihalogenphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenid-amide, SPF_2NPF_3 , $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$, SPFCINPF_3 , $\text{SPFCINPF}_2\text{Cl}$, $\text{SPCl}_2\text{NPF}_3$ und $\text{SPCl}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$, wurden nach Literaturangaben ²⁾ dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–6: In einem 100-ccm-Einhalskolben werden zu 0.1 Mol *N*-Chlordifluorphosphoranyliden-thiophosphoryldihalogenidamid unter Rühren langsam 0.1 Mol wasserfreie Ameisensäure (4.6 g) bzw. 0.1 Mol Dideuteroameisensäure (4.8 g) getropft, wobei die Reaktionstemp. 30° nicht übersteigen soll. Nach beendeter HCl- und CO-Entwicklung werden die Verbindungen i. Ölpumpenvak. destilliert. Ausbb. und Kenndaten s. Tab. 1.

Difluorophosphoryl-difluorthiophosphoryl-amid (1): Aus $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$ und HCO_2H .

$\text{HF}_4\text{NOP}_2\text{S}$ (201.0) Ber. H 0.53 F 37.80 N 6.97 P 30.83 S 15.95

Gef. H 0.5 F 37.6 N 6.9 P 30.7 S 16.1

^{19}F -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +40.1$ ppm ($J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 1121.4$ Hz), POF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +71.6$ ppm ($J_{\text{F-F}} = 4.7$ Hz).

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -9.0$ ppm.

^{31}P -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = -44.6$ ppm; POF_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = +17.6$ ppm ($J_{\text{P-P}} = 11$ Hz).

IR: ≈ 3000 sst, ≈ 2750 st, 1395 sst, 1330 sst, 1020 sst, 965 sst, 905 sst, 840 st, 820 st, 715 st, 660 st, 530 sst, 485 st, 450 sst, 410/cm st.

Deutero-difluorphosphoryl-difluorthiophosphoryl-amid (2): Aus $\text{SPF}_2\text{NPF}_2\text{Cl}$ und DCO_2D .

$\text{DF}_4\text{NOP}_2\text{S}$ (202.0) Ber. D 0.99 F 37.61 N 6.93 P 30.68 S 15.87

Gef. D 1.0 F 37.1 N 6.9 P 30.7 S 16.0

^{19}F -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +38.7$ ppm ($J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}} = 1110.4$ Hz), POF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +71.3$ ppm ($J_{\text{F-F}} = 4.7$ Hz).

^{31}P -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = -45.3$ ppm; POF_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = +20.7$ ppm ($J_{\text{P-P}} = 11.5$ Hz).

IR: ≈ 3000 s, ≈ 2220 sst, ≈ 2020 st, 1330 sst, 1160 sst, 950 sst, 905 sst, 855 sst, 830 st, 810 st, 785 m, 707 sst, 650 st, 530 sst, 450 sst, 407/cm sst.

Difluorosphoryl-chlorfluorthiophosphoryl-amid (3): Aus *SPFCINPF₂Cl* und *HCO₂H*.

HCIF₃NOP₂S (217.5) Ber. Cl 16.30 N 6.44 P 28.50 S 14.74
Gef. Cl 16.9 N 6.4 P 28.3 S 14.9

¹⁹F-NMR: SPFCl-Teil: δ_F = +9.3 ppm; POF₂-Teil: δ_F = +69.8 ppm.

¹H-NMR: δ_H = -9.1 ppm.

IR: ≈ 3000 sst, 2720 st, 1385 sst, 1325 sst, 1010 sst, 960 sst, 900 sst, 830 st, 810 sst, 740 sst, 695 sst, 545 st, 505 sst, 465 st, 425/cm st.

Deutero-difluorosphoryl-chlorfluorthiophosphoryl-amid (4): Aus *SPFCINPF₂Cl* und *DCO₂D*.

DCIF₃NOP₂S (218.5) Ber. D 0.81 Cl 16.23 F 26.08 N 6.41 P 28.37 S 14.68
Gef. D 0.9 Cl 16.2 F 26.2 N 6.4 P 28.0 S 14.7

¹⁹F-NMR: SPFCl-Teil: δ_F = +10.4 ppm; POF₂-Teil: δ_F = +70.0 ppm.

³¹P-NMR: SPFCl-Teil: δ_P = -48.4 ppm; POF₂-Teil: δ_P = +18.0 ppm (*J_{P-P}* = 8 Hz).

IR: ≈ 3000 s, ≈ 2200 sst, ≈ 2000 m, 1330 sst, 1150 sst, 955 sst, 915 sst, 855 st, 825 m, 800 st, 775 s, 730 sst, 685 sst, 550 sst, 510 - 495 sst, 422/cm st.

Difluorosphoryl-dichlorthiophosphoryl-amid (5): Aus *SPCl₂NPF₂Cl* und *HCO₂H*.

HCl₂F₂NOP₂S (233.9) Ber. N 5.99 P 26.49 S 13.70 Gef. N 6.0 P 26.1 S 14.2

¹⁹F-NMR: δ_F = +68.4 ppm (*J_{AX}* + *J_{BX}* = 1038 Hz).

¹H-NMR: δ_H = -9.4 ppm.

³¹P-NMR: SPCl₂-Teil: δ_P = -32.7 ppm; POF₂-Teil: δ_P = +18.6 ppm.

IR: ≈ 3000 sst, ≈ 2720 st, 1380 sst, 1320 sst, 1020 sst, 970 sst, 945 sst, 805 sst, 725 st, 705 st, 540 sst, 485/cm sst.

Deutero-difluorosphoryl-dichlorthiophosphoryl-amid (6): Aus *SPCl₂NPF₂Cl* und *DCO₂D*.

DCl₂F₂NOP₂S (234.9) Ber. D 0.85 Cl 30.18 F 16.17 N 5.96 P 26.38 S 13.65
Gef. D 0.9 Cl 29.1 F 16.0 N 5.9 P 25.9 S 13.8

¹⁹F-NMR: δ_F = +67.8 ppm (*J_{AX}* + *J_{BX}* = 1037.6 Hz).

³¹P-NMR: SPCl₂-Teil: δ_P = -33.8 ppm; POF₂-Teil: δ_P = +19.1 ppm.

IR: ≈ 2200 sst, 1320 sst, 1250 sst, 1110 sst, 1040 sst, 955 sst, 900 sst, 800 st, 735 sst, 686 sst, 550 sst, 475/cm sst.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 8 und 9: In einen 2-l-Dreihalskolben werden 1.8 l Diäthyläther gegeben. Der Kolben wird in ein Thermosgefäß gestellt und mit Methanol/Trockeneis auf -80° heruntergekühlt. Dann gibt man unter Rühren 0.5 Mol *SPCl₂NPF₃* bzw. *SPFCINPF₃* zu und kondensiert unter schnellem Rühren 1 Mol *NH₃* ein. Anschließend wird das Kühlgefäß weggenommen. Nachdem der Reaktionskolben Raumtemp. angenommen hat, wird das entstandene *NH₄F* mit einer Filtrationsanlage unter *N₂*-Atmosphäre abfiltriert und anschließend der Äther i. Ölpumpenvak. abgesaugt. Das so erhaltene Rohprodukt wird anschließend destilliert. Ausbb. und Kenndaten s. Tab. 1.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 7: Das bei der Darstellung von **8** erhaltene Rohprodukt wird bei 0.01 Torr über eine 20 cm lange Füllkörperkolonne destilliert. Die bei 26° erhaltene Fraktion wurde als *SPF₂NPF₂NH₂* (**7**) charakterisiert. Bei weiterer fraktionierter Destillation erhält man dann **8**. **9** läßt sich dabei ohne Zersetzung nicht isolieren.

N-Aminodifluorosphoranyliden-thiophosphoryldifluorid-amid (7): Aus **8** durch Dismutierung.

H₂F₄N₂P₂S (200.0) Ber. H 1.01 F 37.98 N 14.00 P 30.98 S 16.03
Gef. H 1.0 F 37.8 N 14.1 P 30.2 S 15.9

^{19}F -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +35.8$ ppm; PF_2NH_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +67.4$ ppm.

^{31}P -NMR: SPF_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = -47.9$ ppm; PF_2NH_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = +2.3$ ppm ($J_{\text{P-P}} = 120$ Hz).

IR: ≈ 3500 sst, ≈ 3300 sst, 1600 sst, 1370 sst, 1050 sst, 940 sst, 885 sst, 780 sst, 675 st, 620 m, 475 st, 427/cm st.

N-Aminodifluorophosphoranylidene-thiophosphorylchloridfluorid-amid (8): Aus SPFCINPF_3 und NH_3 .

$\text{H}_2\text{ClF}_3\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (216.5) Ber. H 0.93 Cl 16.38 F 26.32 N 12.94 P 28.62 S 14.81

Gef. H 1.0 Cl 16.1 F 26.6 N 13.0 P 28.6 S 15.0

^{19}F -NMR: SPFCI -Teil: $\delta_{\text{F}} = +5.3$ ppm; PF_2NH_2 -Teil: $\delta_{\text{F}} = +68.9$ ppm.

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -5.1$ ppm.

^{31}P -NMR: SPFCI -Teil: $\delta_{\text{P}} = -52.0$ ppm; PF_2NH_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = -3.5$ ppm ($J_{\text{P-P}} = 89$ Hz).

IR: ≈ 3500 sst, ≈ 3300 sst, 1600 sst, 1355 sst, 1045 sst, 940 sst, 870 sst, 765 sst, 650 sst, 550 sst, 485 sst, 465/cm sst.

N-Aminodifluorophosphoranylidene-thiophosphoryldichlorid-amid (9): Aus $\text{SPCl}_2\text{NPF}_3$ und NH_3 .

$\text{H}_2\text{Cl}_2\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{S}$ (232.9) Ber. H 0.86 Cl 30.44 F 16.31 N 12.03 P 26.60 S 13.76

Gef. H 0.9 Cl 30.5 F 16.1 N 12.0 P 26.2 S 13.6

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = +67.9$ ppm.

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -5.2$ ppm.

^{31}P -NMR: SPCl_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = -38.3$ ppm; PF_2NH_2 -Teil: $\delta_{\text{P}} = +5.9$ ppm ($J_{\text{P-P}} = 57$ Hz).

IR: ≈ 3500 sst, ≈ 3300 sst, 1600 sst, 1335 sst, 1045 sst, 1015 sst, 940 sst, 750 sst, 660 sst, 535 sst, 495 sst, 445/cm sst.

[173/70]