

Herbert W. Roesky, Walter Grosse Böwing und Edgar Niecke

## Über die Darstellung von Fluorocyclotriphosphazenen mit Phosphazenseitenketten<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 19. Oktober 1970)

Fluorocyclotriphosphazene mit Phosphazenseitenkette werden durch alternierende Reaktionen mit Hexamethyldisilazan und Phosphorpentachlorid verlängert (1–8). Dabei entstehen Verbindungen, die bis zu sechs alternierende (PN)-Bindungen enthalten (7, 8). Umsetzungen mit Heptamethyldisilazan und Methylamin ergeben 9 und 10. Substitutionen an höheren Ringverbindungen führen zu 11–14. Die Eigenschaften dieser Substanzen werden beschrieben und ihre Struktur durch <sup>31</sup>P- und <sup>19</sup>F-NMR-Untersuchungen wahrscheinlich gemacht. Die Verbindungen werden weiterhin durch Analysen und IR-Spektren charakterisiert.

### The Preparation of Fluorocyclotriphosphazenes with Phosphazene Side Chains<sup>1)</sup>

Fluorocyclotriphosphazenes with phosphazene side chains were prolonged by the alternating reactions of hexamethyldisilazane and phosphorus pentachloride (1–8). The compounds formed contain up to six alternating (PN) bonds. Reactions of heptamethyldisilazane and methylamine give 9 and 10. Substitution reactions with the higher ring compounds yield 11–14. The properties of these substances are described and their structures could be likely proved on the basis of <sup>31</sup>P and <sup>19</sup>F n. m. r. investigations. The compounds are further characterized by analysis and i. r. spectra.

Die ersten Umsetzungen von PCl<sub>5</sub> mit NH<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>Cl stammen von *Liebig* und *Wöhler*<sup>2)</sup>, dabei entstehen Verbindungen der Summenformel [NPCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Die Chemie der cyclischen Halogenphosphazene ist in den vergangenen Jahren ausgiebig untersucht worden<sup>3)</sup>. Über entsprechende lineare Halogenphosphazene haben wir verschiedentlich berichtet<sup>4)</sup>. In diesem Zusammenhang interessierte uns, ob es möglich ist, cyclische Halogenphosphazene mit Phosphazenseitenketten herzustellen. Ausgehend vom Hexafluorocyclotriphosphazenen stellten wir mit Ammoniak das Monoamin her<sup>5)</sup>. Dieses reagiert mit PCl<sub>5</sub> oder PF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub> in einer *Kirsanov*-Reaktion zu den

<sup>1)</sup> Phosphorverbindungen, 59. Mitteil.; 58. Mitteil.: *H. W. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Inorg. nucl. Chem. Letters 6, 781 (1970).

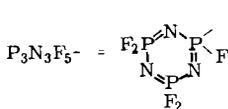
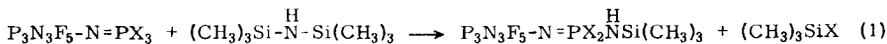
<sup>2)</sup> *J. von Liebig* und *F. Wöhler*, Liebigs Ann. Chem. 11, 139 (1834).

<sup>3)</sup> *S. Pantel* und *M. Becke-Goehring*, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Bd. X, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1969.

<sup>4)</sup> *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Ber. 102, 2319 (1969); *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Angew. Chem. 82, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 244 (1970); *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Ber. 103, 1664 (1970); *H. W. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Chem. Ber. 103, 2281 (1970).

<sup>5)</sup> *H. W. Roesky* und *E. Niecke*, Inorg. nucl. Chem. Letters 4, 463 (1968).

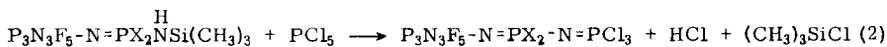
entsprechenden  $-\text{N}=\text{PCl}_3$ -<sup>5)</sup> bzw.  $-\text{N}=\text{PF}_3$ -Derivaten<sup>6)</sup>. Ein Halogenatom in der Seitenkette kann leicht durch eine Aminogruppe, an die ein metallorganischer Rest gebunden ist, ersetzt werden, z. B.



1: X = Cl

2: X = F

**1** und **2** werden erneut mit  $\text{PCl}_5$  umgesetzt; dabei bildet sich unter  $\text{HCl}$ - und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung eine neue Phosphazeneinheit.



1,2

3: X = Cl

4: X = F

Die Reaktionsschritte (1) und (2) können mit den Verbindungen **3** und **4** wiederholt werden (**5**–**8**, siehe Tab.). Theoretisch lassen sich diese alternierenden Umsetzungen beliebig fortsetzen. Die höheren Glieder sind Öle, die infolge der hohen Siedepunkte nicht unzerstört destillierbar sind. Sie konnten nicht rein dargestellt werden. Auf eine Versuchsbeschreibung wird deshalb verzichtet. Eine Substitution am Ring als Nebenreaktion konnte in allen Fällen mit Hexamethyldisilazan nicht beobachtet werden. Mit dem stärker basischen Heptamethyldisilazan erfolgt auch im Überschuß keine Ringsubstitution, und das monosubstituierte Seitenkettenphosphazene **9** entsteht in 94proz. Ausbeute. Mit dem stark nucleophilen Methylamin im Molverhältnis 1:4 werden dagegen zwei Chloratome leicht ausgetauscht zu **10**.

Diese Ergebnisse legten es nahe, die  $-\text{N}=\text{PX}_3$ -Gruppe mit Ammoniak in das entsprechende Amin überzuführen. Wir haben dazu  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PF}_3$  im Molverhältnis

## Dargestellte Phosphazene

	Verbindung	% Ausb.	Sdp. <sub>0,01</sub>	Schmp.
<b>1</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	80	70°	
<b>3</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$	93	130°	
<b>5</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	63	145°	
<b>7</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$	40	170°	
<b>2</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{NPF}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	96	51°	
<b>4</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{NPF}_2\text{N}=\text{PCl}_3$	85	62°	
<b>6</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{NPF}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	83	122°	
<b>8</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{NPF}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$	80	124°	
<b>9</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	94	100°	
<b>10</b>	$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{N}=\text{PCl}(\text{NHCH}_3)_2$	85	130°	65°
<b>11</b>	$\text{P}_5\text{N}_5\text{F}_9\text{NH}_2$	85	53°	
<b>12</b>	$\text{P}_5\text{N}_5\text{F}_9\text{N}=\text{PCl}_3$	94	62°	
<b>13</b>	$\text{P}_6\text{N}_6\text{F}_{11}\text{NH}_2$	90	65°	
<b>14</b>	$\text{P}_6\text{N}_6\text{F}_{11}\text{N}=\text{PCl}_3$	80	72°	

<sup>6)</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 (1969).

nis 1:2 mit Ammoniak in Diäthyläther bei  $-78^\circ$  umgesetzt. Als flüchtiges Reaktionsprodukt konnten wir nur  $P_3N_3F_5NH_2$  isolieren. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ungeklärt.

Um die Eigenschaften der Verbindungen in Abhängigkeit von der Ringgröße kennenzulernen, haben wir Substitutionsreaktionen am tetrameren, pentameren und hexameren Cyclophosphazenen durchgeführt und dabei die Verbindungen **11**–**14** (s. Tab.) erhalten, z. B.:



Weitere Untersuchungen sind im Gange, um die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen mit der Ringgröße zu korrelieren.

Die IR-Spektren der Verbindungen bieten kein Kriterium zur Strukturzuordnung, da die  $P=N$ -Schwingungen der Seitenkette mit den asymmetrischen (PNP)-Schwingungen des Ringes zusammenfallen. Versuchsweise könnte man die stärkste Bande bei  $1260/cm$  in den Verbindungen **1**–**10** den  $\nu_{as}$ (PNP)-Schwingungen zuordnen. Die  $^{31}P$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren des Phosphazenenringes sind entsprechend einer Wechselwirkung vom Typ  $AA'X_2X_2'BK$  in **1**–**10** äußerst komplex. Aussagen über Wechselwirkungsparameter sind infolgedessen nur für  $J_{PF}$  möglich, die im Bereich 870 bis 900 Hz anzutreffen sind. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{^{31}P}$  und  $\delta_{^{19}F}$  werden aufgrund der vorliegenden Struktur vom Typ  $P_3N_3F_5N=P$   nur wenig durch die Substituenten X und R beeinflußt und liegen in einem engen Absorptionsbereich [ $\delta_{^{31}P}(\diamondsuit PF_2) -9 \pm 1$ ,  $\delta_{^{31}P}(\diamondsuit PFN) -3.5 \pm 1$ ,  $\delta_{^{19}F}(\diamondsuit PF_2) 69.5 \pm 1$ ,  $\delta_{^{19}F}(\diamondsuit PFN) 48 \pm 3$  ppm].

Während Pentafluorocyclotriphosphazene im allgemeinen  $\delta_{^{31}P}(\diamondsuit PF_2) > \delta_{^{31}P}(\diamondsuit PF)$  aufweisen, zeigen die vorliegenden Verbindungen diesbezüglich ein anomales Verhalten. Wir vermuten daher, daß die relativ hohen chemischen Verschiebungen  $\delta_{^{31}P}(PFN)$  in Verbindungen mit der Struktureinheit  $P_3N_3F_5-N=P$  weniger auf Änderungen im Hybridisierungsgerüst der P-Orbitale als auf einen  $d_\pi-p_\pi$ -Effekt zwischen dem Ring und der Seitenkette zurückzuführen sind. Die im Vergleich zu der des Ringes übersichtlichere Struktur der  $^{31}P$ -Absorptionen der Seitenkette erlaubt eine Abschätzung der P-P-Kopplungskonstanten. Eine charakteristische Abhängigkeit von der Elektronenakzeptorwirkung der Liganden X am P-Atom beobachtet man bei  $J_{PP(X_2,PNPCL_2)}$  ( $31-38$  Hz für  $X = Cl$  und  $70-78$  Hz für  $X = F$ ).

### Eigenschaften

Alle Verbindungen außer **10** sind farblose ölige Flüssigkeiten. Sie können durch Destillation gereinigt werden, ohne sich dabei zu zersetzen. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit nimmt beim Übergang von den Vertretern mit endständiger  $PCl_3$ -Gruppe zu den Silicium-Verbindungen merklich ab.

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.

## Beschreibung der Versuche

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

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56—60 Varian, die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit dem Gerät HFX der Bruker Physik vermessen (äußerer Standard TMS,  $\text{CFCl}_3$  bzw. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Die IR-Spektren wurden in Substanz als kapillare Filme zwischen KBr-Platten (Spektrophotometer von Leitz) aufgenommen.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPCl}_3^{5)}$  und  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_3^{6)}$  stellten wir nach Literaturangaben her.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1, 2, 5, 6 und 9:* Man legt die Verbindung  $R-\text{NPX}_3$  in einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Tropftrichter vor und läßt bei Raumtemp. langsam *Hexa-* bzw. *Heptamethylidisilazan* zutropfen (Molverhältnis 1 : 1.1). Anschließend erwärmt man ca. 2 Stdn. auf  $60^\circ$ , zieht das gebildete  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  unter vermindertem Druck ab und reinigt das Produkt durch Fraktionierung.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 3, 4, 7 und 8:* Man gibt **1**, **2**, **5** bzw. **6** und  $\text{PCl}_5$  im Molverhältnis 1 : 1.2 zusammen in einen Einhalskolben, darauf setzt man ein T-Stück, das mit trockenem Stickstoff gespült wird, und erwärmt solange auf  $60^\circ$ , bis keine HCl-Abspaltung mehr zu beobachten ist. Die Produkte werden durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt.

1. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino]-pentafluorcyclo-triphosphazen“, **1**): Aus 76.5 g (0.2 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPCl}_3^{5)}$  und 36.0 g (0.22 Mol)  $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  Ausb. 69.4 g (160 mMol) **1**, Sdp.<sub>0.01</sub>  $70^\circ$ .

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_5\text{N}_5\text{P}_4\text{Si}$  (434.0) Ber. C 8.30 H 2.33 Cl 16.34 F 21.89 N 16.14 P 28.55  
Gef. C 8.3 H 2.4 Cl 16.6 F 22.0 N 16.1 P 28.1

IR:  $\approx 3200$  m,  $\approx 2950$  s, 1340 st, 1260 sst, 1190 m, 1080 s, 1025 st, 930 st, 875 m, 845 m, 830 st, 795 st, 765 st, 725 s, 680 m, 635 s, 610 st, 590—540 st, 520 st, 460/cm st.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}(\text{N})}$  —4.73 d,  $\delta_{\text{H}(\text{C})}$  —0.51 s ppm;  $J_{\text{H}(\text{N})-\text{P}}$  = 6 Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{PCl}_2}$  —6.0,  $\delta_{\text{PF}_2}$  —9.5,  $\delta_{\text{PF}}$  —4 ppm;  $J_{\text{PP}(\text{FPNPCI}_2)}$  35 Hz.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}_2\text{P}}$  69.5,  $\delta_{\text{FP}}$  50 ppm.

2. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[difluor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Difluor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino]-pentafluorcyclo-triphosphazen“, **2**): Aus 66.4 g (0.2 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_3^{6)}$  und 36.0 g (0.22 Mol)  $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  Ausb. 77.0 g (192 mMol) **2**, Sdp.<sub>0.01</sub>  $51^\circ$ .

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{F}_7\text{N}_5\text{P}_4\text{Si}$  (401.1) Ber. C 8.98 H 2.51 F 33.15 N 17.46 P 30.88  
Gef. C 9.0 H 2.6 F 33.3 N 17.5 P 31.2

IR:  $\approx 3250$  m,  $\approx 2970$  s, 1390 st, 1270 sst, 1190 s, 1070 st, 1010 m, 970 st, 940 sst, 860—830 sst, 785 m, 760 st, 668 m, 615 m, 565 s, 520—505 st, 465/cm st.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}(\text{C})}$  —0.41 s,  $\delta_{\text{H}(\text{N})}$  —4.55 s ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{PF}_2}$  (Seitenkette) 3.5,  $\delta_{\text{PF}_2}$  (Ring) —9,  $\delta_{\text{PF}}$  —3 ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}_2\text{P}}$  (Seitenkette) 66,  $\delta_{\text{F}_2\text{P}}$  (Ring) 70,  $\delta_{\text{FP}}$  47 ppm.

3. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranyli-

denamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, **3**): Aus 65.1 g (0.15 Mol)  $P_3N_3F_5NPCl_2NHSi(CH_3)_3$  (**1**) und 35.4 g (0.17 Mol)  $PCl_5$  Ausb. 65.5 g (139 mMol) **3**, Sdp.<sub>0.01</sub> 130°.

$Cl_3F_5N_5P_5$  (497.2) Ber. Cl 35.66 F 19.11 N 14.09 P 31.15

Gef. Cl 35.7 F 19.0 N 14.12 P 31.0

IR: 1340 st, 1260 sst, 1085 m, 1010 m, 975 s, 955 s, 935 st, 885 m, 835 sst, 780 st, 725 m, 605 sst, 565 st, 465/cm st.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_{PCl_3}$  -4.5,  $\delta_{PCl_2}$  18,  $\delta_{PF_2}$  -9,  $\delta_{PF}$  -3 ppm;  $J_{PP(Cl_2PNPCl_3)} = 33$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_{F_2P}$  69.5,  $\delta_{FP}$  49 ppm.

4. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[difluor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in (,P-[Difluor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, **4**): Aus 60.0 g (0.15 Mol)  $P_3N_3F_5NPF_2NHSi(CH_3)_3$  (**2**) und 34.0 g (0.16 Mol)  $PCl_5$  Ausb. 59.1 g (127 mMol) **4**, Sdp.<sub>0.01</sub> 62°.

$Cl_3F_7N_5P_5$  (464.25) Ber. Cl 22.91 F 28.64 N 15.08 P 33.36

Gef. Cl 22.7 F 28.5 N 15.1 P 33.0

IR: 1370 st, 1260 sst, 1010 m, 970 m, 930 st, 900 m, 830 st, 738 st, 695 m, 608 sst, 560 s, 510 m, 500-485 m, 463/cm st.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_{PCl_3}$  -8.5,  $\delta_{PF_2}$ (Seitenkette) 28,  $\delta_{PF_2}$ (Ring) -8.5,  $\delta_{PF}$  -4 ppm;  $J_{PP(PF_2NPCl_3)} = 78$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_{F_2P}$ (Seitenkette) 66.5,  $\delta_{F_2P}$ (Ring) 70,  $\delta_{FP}$  47.5 ppm.

5. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[dichlor-(dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in (,P-[Dichlor-(dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, **5**): Aus 49.7 g (0.1 Mol)  $P_3N_3F_5NPCl_2NPCl_3$  (**3**) und 18.0 g (0.11 Mol)  $HN[Si(CH_3)_3]_2$  Ausb. 34.6 g (63 mMol) **5**, Sdp.<sub>0.01</sub> 145°.

$C_3H_{10}Cl_4F_5N_6P_5Si$  (549.9) Ber. C 6.45 H 1.83 Cl 25.79 F 17.27 N 15.28 P 28.16

Gef. C 6.4 H 1.7 Cl 26.5 F 16.8 N 15.1 P 27.8

IR:  $\approx$  3250 m,  $\approx$  3000 s, 1335 st, 1255 sst, 1195 s, 1090 m, 1035 m, 1010 s, 938 st, 883 s, 850 s, 830 st, 815 s, 780 s, 760 m, 725 s, 680 s, 638 m, 590 sst, 512 st, 460/cm m.

$^1H$ -NMR:  $\delta_{H(C)}$  -0.63 s,  $\delta_{H(N)}$  -4.94 d ppm;  $J_{H(N)-P} = 7.5$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_{P_1Cl_2}$  15,  $\delta_{P_2Cl_2}$  -6.5,  $\delta_{PF_2}$  -8.5,  $\delta_{PF}$  -4 ppm;  $J_{PP(Cl_2PNPCl_2)} = 35$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_{F_2P}$  69.5,  $\delta_{FP}$  48 ppm.

6. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[difluor-(dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in (,P-[Difluor-(dichlor-trimethylsilylamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, **6**): Aus 46.4 g (0.1 Mol)  $P_3N_3F_5NPF_2NPCl_3$  (**4**) und 18.0 g (0.11 Mol)  $HN[Si(CH_3)_3]_2$  Ausb. 42.9 g (83 mMol) **6**, Sdp.<sub>0.01</sub> 122°.

$C_3H_{10}Cl_2F_7N_6P_5Si$  (517.0) Ber. C 6.97 H 1.95 Cl 13.72 F 25.74 N 16.28 P 29.95

Gef. C 7.0 H 2.1 Cl 13.6 F 26.0 N 16.2 P 30.0

IR:  $\approx$  3200 s,  $\approx$  2950 s, 1360 st, 1260 sst, 1190 s, 1085 m, 1040 m, 1005 s, 965 m, 935 st, 895 s, 830 sst, 775 s, 765 s, 738 m, 690 m, 638 s, 590 sst, 515/cm s.

$^1H$ -NMR:  $\delta_{H(N)}$  -5.60,  $\delta_{H(C)}$  -0.54 ppm;  $J_{H(N)-P} = 6$  Hz.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{PCl}_2}$  -11.0,  $\delta_{\text{PF}_2(\text{Seitenkette})}$  22.5,  $\delta_{\text{PF}_2(\text{Ring})}$  -8.5,  $\delta_{\text{PF}}$  -4 ppm;  $J_{\text{PP}(\text{F}_2\text{PNPCl}_2)}$  = 70 Hz.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}_2\text{P}(\text{Seitenkette})}$  66,  $\delta_{\text{F}_2\text{P}(\text{Ring})}$  70,  $\delta_{\text{FP}}$  46.5 ppm.

7. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[dichlor-(dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Dichlor-(dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, 7): Aus 27.5 g (0.05 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$  (5) und 12.5 g (0.06 Mol)  $\text{PCl}_5$  Ausb. 24.5 g (20 mMol) 7, Sdp.<sub>0.01</sub> 170°.

$\text{Cl}_7\text{F}_5\text{N}_6\text{P}_6$  (613.0) Ber. Cl 40.48 F 15.49 N 13.71 P 30.31  
Gef. Cl 40.2 F 15.7 N 13.7 P 30.5

IR: 1340–1230 sst, 1050 s, 1005 m, 925 st, 885 s, 830 sst, 795 st, 765 s, 725 s, 610 sst, 510–520 st, 465/cm st.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{PCl}_3}$  -7.5,  $\delta_{\text{PCl}_2}/\delta_{\text{P}_2\text{Cl}_2}$  16–18,  $\delta_{\text{PF}_2}$  -9,  $\delta_{\text{PF}}$  -3 ppm;  $J_{\text{PP}(\text{Cl}_2\text{PNPCl}_3)}$  = 31 Hz.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}_2\text{P}}$  69,  $\delta_{\text{FP}}$  50.5 ppm.

8. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[difluor-(dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Difluor-(dichlor-trichlorphosphoranylidenamino-phosphoranylidenamino)-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, 8): Aus 25.8 g (0.05 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_2\text{NPCl}_2\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$  (6) und 12.5 g (0.06 Mol)  $\text{PCl}_5$  Ausb. 23.0 g (40 mMol) 8, Sdp.<sub>0.01</sub> 124°.

$\text{Cl}_5\text{F}_7\text{N}_6\text{P}_6$  (580.1) Ber. Cl 30.56 F 22.92 N 14.49 P 32.03  
Gef. Cl 30.6 F 23.1 N 14.5 P 31.8

IR: 1330 st, 1265 sst, 1000 s, 960 m, 940 st, 830 st, 800 s, 735 m, 690 m, 610 sst, 463/cm m.

$^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta_{\text{PCl}_3}$  -6.5,  $\delta_{\text{PCl}_2}$  13,  $\delta_{\text{PF}_2(\text{Seitenkette})}$  25,  $\delta_{\text{PF}_2(\text{Ring})}$  -9,  $\delta_{\text{PF}}$  -3 ppm;  $J_{\text{PP}(\text{Cl}_2\text{PNPCl}_3)}$  = 38,  $J_{\text{PP}(\text{F}_2\text{PNPCl}_2)}$  = 78 Hz.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}_2\text{P}(\text{Seitenkette})}$  66,  $\delta_{\text{F}_2\text{P}(\text{Ring})}$  70,  $\delta_{\text{FP}}$  46.5 ppm.

9. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[dichlor-(trimethylsilyl-methyl-amino)-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Dichlor-(trimethylsilyl-methyl-amino)-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, 9): Aus 34.1 g (0.1 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPCl}_3$  und 23.6 g (0.13 Mol)  $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  Ausb. 41.8 g (94 mMol) 9, Sdp.<sub>0.01</sub> 100°.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{F}_5\text{N}_5\text{P}_4\text{Si}$  (447.3) Ber. C 10.72 H 2.64 Cl 15.83 F 21.20 N 15.63 P 27.08  
Gef. C 10.8 H 2.7 Cl 15.8 F 21.5 N 15.7 P 27.1

IR:  $\approx$ 2950 s, 1425 s, 1350 m, 1260 sst, 1210 m, 1090 m, 1005 m, 930 st, 880 s, 830 st, 800 st, 765 m, 725 s, 560 st, 515 st, 465/cm st.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{CH}_3\text{N}}$  -2.75,  $\delta_{\text{CH}_3\text{Si}}$  -0.54 ppm;  $J_{\text{H-P}}$  = 22.5 Hz.

10. 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-[chlor-bis-methylamino-phosphoranylidenamino]-1.3.5.2.4.6-triazatriphosph(V)in („P-[Chlor-bis-methylamino-phosphoranylidenamino]-pentafluorocyclotriphosphazen“, 10): Zu einer Lösung von 34.1 g (0.1 Mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPCl}_3$  in 400 ccm trockenem Äther kondensiert man bei -80° 13.0 g (0.42 Mol)  $\text{H}_2\text{NCH}_3$ . Unter Rühren läßt man auf Raumtemp. auftauen, filtriert vom ausgefallenen  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ab, destilliert das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab und fraktioniert. Die Reinigung kann auch durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erfolgen.

Ausb. 32.3 g (85 mMol) 10, Sdp.<sub>0.01</sub> 130°, Schmp. 65°.

$\text{C}_2\text{H}_8\text{ClF}_5\text{N}_6\text{P}_4$  (370.5) Ber. C 6.48 H 2.18 Cl 9.57 F 25.64 N 22.69 P 33.44  
Gef. C 6.7 H 2.2 Cl 9.6 F 25.3 N 22.7 P 33.7

IR:  $\approx$  3300 m,  $\approx$  2950 s, 1480 s, 1440 s, 1400 m, 1250 sst, 1190 s, 1100 sst, 1005 m, 925 st 885 s, 825 st, 755 st, 715 m, 638 m, 590 sst, 515/cm s.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H(C)}}$   $-1.25$  d,  $\delta_{\text{H(N)}}$   $-2.12$  s ppm;  $J_{\text{H(C)-P}}$  = 1.6 Hz.

*Darstellung der cyclischen Fluorosphosphazene*: Die *perchlorierten cyclischen Phosphazene* werden nach *Schenck und Römer*<sup>7)</sup> hergestellt, das Rohprodukt bei 120° mit NaF in Sulfolan fluoriert und die entsprechenden *cyclischen Fluorosphosphazene* direkt aus dem Gemisch abdestilliert. Man fluoriert noch einmal, aber ohne Lösungsmittel. Das Produkt wird über eine 50-cm-Füllkörperkolonne vorgetrennt und gaschromatographisch mit dem Perkin-Elmer-Gerät PE-F 21 getrennt (4.5-m-Kolonnen vom Querschnitt 8 mm, Siliconöl DC 550 20% auf Firebrick, Trägergas Helium). Die niedere Fraktion, hauptsächlich *trimeres* und *tetrameres Perfluorosphosphazene*, wurde bei einer Kolonnentemp. 55° aufgetrennt, die höhere Fraktion, überwiegend *Penta-* und *Hexameres*, bei 80°.

11. 2.4.4.6.6.8.8.10.10-Nonafluor-2-amino-1.3.5.7.9.2.4.6.8.10-pentazapentaphosph(V)ecin („P-Amino-nonafluorocyclopentaphosphazen“, **11**): Zu 8.3 g (0.02 Mol)  $\text{P}_5\text{N}_5\text{F}_{10}$ , in 100 ccm Äther gelöst, kondensiert man bei  $-80^\circ$  0.85 g (0.05 Mol)  $\text{NH}_3$ ; unter Rühren läßt man auftauen, filtriert vom ausgefallenen  $\text{NH}_4\text{F}$  ab, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert das Produkt. Ausb. 7.0 g (17 mMol) **11**, Sdp.<sub>0.01</sub> 53°.

$\text{H}_2\text{F}_9\text{N}_6\text{P}_5$  (411.9) Ber. H 0.49 F 41.51 N 20.40 P 37.60  
Gef. H 0.5 F 42.2 N 20.4 P 37.8

IR:  $\approx$  3350 s, 1560 s, 1440–1380 sst, 1085 m, 970–920 sst, 850 st, 715 sst, 635 s, 595 st, 490/cm st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-3.57$  s ppm.

12. 2.4.4.6.6.8.8.10.10-Nonafluor-2-trichlorphosphoranylidenamino-1.3.5.7.9.2.4.6.8.10-pentazapentaphosph(V)ecin („P-Trichlorphosphoranylidenamino-nonafluorocyclopentaphosphazen“, **12**): Man gibt zu 6.1 g (15 mMol)  $\text{P}_5\text{N}_5\text{F}_9\text{NH}_2$  (**11**) 4.2 g (0.02 Mol)  $\text{PCl}_5$  und erwärmt solange auf 60°, bis die HCl-Abspaltung beendet ist. Die Destillation ergibt 8.3 g (14 mMol) **12**, Sdp.<sub>0.01</sub> 62°.

$\text{Cl}_3\text{F}_9\text{N}_6\text{P}_6$  (547.2) Ber. Cl 19.44 F 31.24 N 15.36 P 33.96  
Gef. Cl 19.4 F 31.1 N 15.5 P 34.1

IR: 1440–1310 sst, 1085 m, 995 m, 970–920 sst, 880 m, 855 m, 815 m, 700 sst, 595/cm sst.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta_{\text{PCl}_3}$  4.5,  $\delta_{\text{PF}_2}$  21–22,  $\delta_{\text{PF}}$  21 ppm;  $J_{\text{PP}}(\text{FPNCl}_3)$  = 48 Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}_2\text{P}}$  67–68,  $\delta_{\text{FP}}$  52.5 ppm.

13. 2.4.4.6.6.8.8.10.10.12.12-Undecafluor-2-amino-1.3.5.7.9.11-hexaza-2.4.6.8.10.12-hexaphosph(V)-cyclododecahexaen-(1.3.5.7.9.11) („P-Amino-undecafluorocyclohexaphosphazen“, **13**): Analog **11** erhält man aus 4.9 g (0.01 Mol)  $\text{P}_6\text{N}_6\text{F}_{12}$  und 0.42 g (0.025 Mol)  $\text{NH}_3$  nach Destillation 4.4 g (9 mMol) **13**, Sdp.<sub>0.01</sub> 65°.

$\text{H}_2\text{F}_{11}\text{N}_7\text{P}_6$  (494.9) Ber. H 0.41 F 42.23 N 19.81 P 37.55  
Gef. H 0.4 F 41.9 N 19.7 P 37.7

IR:  $\approx$  3400 s, 1560 m, 1470–1360 sst, 1080 m, 970 sst, 925 sst, 875 m, 815 m, 670 sst, 635 s, 595 m, 510/cm m.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-3.53$  s ppm.

<sup>7)</sup> R. Schenck und G. Römer, Ber. dtsh. chem. Ges. **57B**, 1343 (1924).

14. 2.4.4.6.6.8.8.10.10.12.12-Undecafluor-2-trichlorphosphoranylidenamino-1.3.5.7.9.11-hexaza-2.4.6.8.10.12-hexaphospha(V)-cyclododecahexaen-(1.3.5.7.9.11) („P-Trichlorphosphoranylidenamino-undecafluorocyclohexaphosphazen“, **14**): Aus 3.5 g (7 mMol)  $P_6N_6F_{11}NH_2$  und 1.9 g (9 mMol)  $PCl_5$  erhält man nach Destillation 3.5 g (5.6 mMol) **14**, Sdp.<sub>0.01</sub> 72°.

$Cl_3F_{11}N_7P_7$  (630.0) Ber. Cl 16.88 F 33.17 N 15.56 P 34.38

Gef. Cl 17.0 F 33.5 N 15.5 P 34.0

IR: 1390 sst, 1310 st, 1085 m, 995 st, 965 st, 925 st, 880 m, 855 m, 815 m, 785 m, 680 st, 635 s, 595/cm sst.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_{PCl_3}$  5.5,  $\delta_{PF_2}$  24–25,  $\delta_{PF}$  21 ppm;  $J_{PP(FPNPCl_3)} = 47$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_{F_2P}$  67–68,  $\delta_{FP}$  52 ppm.

[364/70]