

Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer

## Zinnorganische Verbindungen mit teilfluorierten Substituenten<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

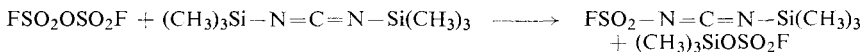
(Eingegangen am 5. April 1971)

Bei der Reaktion von perfluorierten Anhydriden ( $P_2O_3F_4$ ,  $S_2O_5F_2$ ,  $S_2O_5(CF_3)_2$ ), Thiophosphorylhalogeniden ( $S=PFX_2$ ,  $X = F$  oder  $Cl$ ) und Dithiophosphorsäuren bzw. Dithiophosphonsäuren ( $HS_2PFX$ ,  $X = F$ ,  $CH_3$ ) mit zinnorganischen Verbindungen ( $(CH_3)_3SnCl$ ,  $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$ ) erhielten wir die neuen Verbindungen **1–9**. **8** reagiert exotherm mit  $P_2O_3F_4$  unter Spaltung der  $Sn-N$ -Bindung zu  $S=P(F_2)-N(CH_3)-P(F_2)=O$  (**10**). Anhand massenspektrometrischer und NMR-Untersuchungen wird gezeigt, daß die Verbindung bei Raumtemperatur stabil ist und sich nicht zu einem anderen Isomeren umlagert. Analysen,  $^1H$ -,  $^{19}F$ -,  $^{31}P$ -NMR-, IR- und Massenspektren werden mitgeteilt und diskutiert.

### Tinorganic Compounds with Partially Fluorinated Substituents<sup>1)</sup>

Perfluorinated anhydrides ( $P_2O_3F_4$ ,  $S_2O_5F_2$ ,  $S_2O_5(CF_3)_2$ ), thiophosphoryl halides ( $S=PFX_2$ ,  $X = F$  or  $Cl$ ), and dithiophosphoric acids or dithiophosphonic acids ( $HS_2PFX$ ,  $X = F$ ,  $CH_3$ ) react with tinorganic compounds ( $(CH_3)_3SnCl$ ,  $(CH_3)_3SnOSn(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3SnNCH_3-Sn(CH_3)_3$ ) to give the new compounds **1–9**. **8** reacts exothermically with  $P_2O_3F_4$  under cleavage of the  $Sn-N$  bond to yield  $S=P(F_2)-N(CH_3)-P(F_2)=O$  (**10**). On the basis of mass spectroscopic and n.m.r. investigations it is shown that the compound is stable at room temperature and does not rearrange to another isomer. Analyses,  $^1H$ ,  $^{19}F$ ,  $^{31}P$  n.m.r., i.r. and mass spectra are reported and discussed.

In den letzten Jahren haben wir verschiedentlich über die Darstellung und Reaktionen von siliciumorganischen Verbindungen berichtet<sup>2–6)</sup>. Besonders Umsetzungen von Phosphorpentachlorid mit Trimethylsilazanderivaten verliefen unter Bildung neuer Stickstoff-Phosphor-Bindungen<sup>7,8)</sup>. Reaktionen von perfluorierten Anhydriden mit Verbindungen, die zwei Silicium-Stickstoff-Bindungen im Molekül enthielten, ergaben stets monosubstituierte Derivate<sup>5)</sup>, z. B.



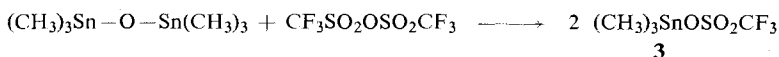
- 1) Fluorhaltige metallorganische Verbindungen, 2. Mitteil.; – 1. Mitteil.: *H. W. Roesky*, Chem. Ber. **100**, 2147 (1967).
- 2) *H. W. Roesky*, Inorg. nucl. Chem. Letters **4**, 147 (1968).
- 3) *H. W. Roesky* und *W. Grosse Böwing*, Z. Naturforsch. **24b**, 1250 (1969).
- 4) *H. W. Roesky* und *H. Beyer*, Chem. Ber. **102**, 2588 (1969).
- 5) *H. W. Roesky* und *H. H. Giere*, Z. Naturforsch. **25b**, 773 (1970).
- 6) *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Ber. **103**, 1664 (1970).
- 7) *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Angew. Chem. **82**, 255 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 224 (1970).
- 8) *H. W. Roesky*, *L. F. Grimm* und *E. Niecke*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Es wäre sehr interessant gewesen, die verbliebene Si—N-Bindung mit überschüssigen Anhydriden zu spalten. Sie erwies sich jedoch für derartige Reaktionen als zu stabil. Aufgrund der geringen Zinn-Stickstoff-Bindungsenergie sollten analoge Zinnverbindungen geeigneter sein. Als Ausgangsverbindung verwendeten wir Tetramethylzinn<sup>9)</sup>. Die Strukturaufklärung mittels IR-, NMR- und Massenspektren ist bei den Methylderivaten wesentlich einfacher als bei den höheren Homologen oder den aromatischen Vertretern. Zu Beginn unserer Untersuchungen waren fluoriierte Derivate weitgehend unbekannt<sup>1, 10, 11)</sup>. Wir stellten deshalb zunächst einige Verbindungen her, die im Molekül eine Zinn-Sauerstoff-, Zinn-Schwefel- oder Zinn-Stickstoff-Bindung enthielten (Tab. 1).

Tab. 1. Dargestellte Verbindungen mit Zinn-Sauerstoff-, Zinn-Schwefel- und Zinn-Stickstoff-Bindung

Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	$\delta_H$ (ppm) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn-Gruppe
<b>1</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOPOF <sub>2</sub>	100	(41°)	—0.88
<b>2</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOSO <sub>2</sub> F	100	(> 100° Zers.)	—0.73
<b>3</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	100	(68°)	—0.99
<b>4</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnOPSF <sub>2</sub>	57	91°/0.01 (36°)	—1.05
<b>5</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnSPSF <sub>2</sub>	81	50°/0.01	—0.55
<b>6</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnSPSFCH <sub>3</sub>	74	67°/0.01	—1.20
<b>7</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnNCH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	60	50°/0.01 Subl.	—0.75
<b>8</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnNCH <sub>3</sub> PSF <sub>2</sub>	49	46°/0.01	—0.91
<b>9</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnNCH <sub>3</sub> PSFCl	61	57°/0.01	—1.05
<b>10</b> POF <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> PSF <sub>2</sub>	88	47°/20	

Mit Hexamethyldistannoxan konnten wir perfluorierte Anhydride und Thiophosphoryltrifluorid zu den Verbindungen **1**—**4** umsetzen. Dabei wird jeweils eine Sn—O-Bindung gespalten, z. B.



Die zu **4** führende Reaktion wird in Äther als Lösungsmittel ausgeführt. Das entstehende Trimethylzinnfluorid ist darin unlöslich und kann leicht abgetrennt werden. Trimethylzinnchlorid reagiert mit Difluorodithiophosphorsäure bzw. Fluoromethandithiophosphorsäure unter HCl-Abspaltung zu den Thioestern **5** bzw. **6**. Wird der Chlorwasserstoff sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt, so kommt es nicht zur Abspaltung von Methan<sup>11a)</sup>.



<sup>9)</sup> G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, S. 560, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

<sup>10)</sup> J. K. Ruff, Inorg. Chem. **5**, 732 (1966).

<sup>11)</sup> H. C. Clark und R. J. O'Brien, Inorg. Chem. **3**, 1020 (1964).

<sup>11a)</sup> D. W. McKennon und M. Lustig, Inorg. Chem. **10**, 406 (1971).

Die dargestellten Zinn-Heteroatomverbindungen **1–4** sind farblose Festkörper und **5, 6** farblose Flüssigkeiten, die in hohen Ausbeuten anfallen. Für **4** bestand die Möglichkeit, daß die Verbindung unter Wanderung der Trimethylstannylgruppe zum Schwefel zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SnS}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$  umlagert. Mit der Ausbildung der stabileren  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung wäre ein Energiegewinn verbunden. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ergibt sich eine chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{F}} = 37.1$  ppm und eine Kopplungskonstante  $J_{\text{F-P}}$  von 1126 Hz. Vergleicht man diese Werte mit Literaturangaben<sup>1,6,12</sup> für eine  $\text{S}=\text{PF}_2$ -Gruppe, so ist eine Umlagerung wenig wahrscheinlich.

Heptamethyldistannazan reagiert mit Anhydriden oder Thiophosphorylhalogeniden zu den Verbindungen **7–9**.

Bei den Verbindungen **5** und **6** treten die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei niedrigen Feldstärken auf: **5**  $\delta_{\text{P}} = -100.4$ , **6**  $\delta_{\text{P}} = -124.9$  ppm. Wir schlagen für diese Verbindungen die Struktur **5a** (für **6** analog) vor.



In **5a** tritt der Schwefel der Thiophosphorylgruppe mit dem Zinnatom in Wechselwirkung, so daß die Abschirmung des Phosphorkerns verringert wird. Eine Wechselwirkung der Fluoratome wie in **5b** ist anhand des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums nicht zu beobachten. Ähnliche Verhältnisse kann man für **8** und **9** annehmen. Jedoch ist die Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals nach niedrigen Feldstärken erwartungsgemäß geringer als in **5** und **6** (**8**:  $\delta_{\text{P}} = -71.3$  ppm, **9**:  $\delta_{\text{P}} = -74.4$  ppm).

Einen polymeren Aufbau, wie er für  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$ <sup>13,14</sup> nachgewiesen wurde, können wir aufgrund der Siedepunkte, Massenspektren und Molekulargewichtsbestimmungen ausschließen. Die Massenspektren der Verbindungen **5, 7** und **8** zeigen ähnliche Erscheinungsbilder. Die Molekül-Ionen konnten in allen Fällen nicht beobachtet werden. Als größtes Bruchstück tritt  $\text{M}-\text{CH}_3$  auf.

Tab. 2. Kopplungskonstanten  $J_{\text{1H-117Sn}}$  und  $J_{\text{1H-119Sn}}$  von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{X}$

X	$J_{\text{1H-117Sn}}$ (Hz)	$J_{\text{1H-119Sn}}$ (Hz)
$\text{CH}_3$	51.5	54.0
Cl	57.4	59.7
$\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ( <b>3</b> )	62.6	65.4
$\text{OPSF}_2$ ( <b>4</b> )	62.2	65.0
$\text{OPOF}_2$ ( <b>1</b> )	67.5	69.9
$\text{OSO}_2\text{F}$ ( <b>2</b> )	67.0	70.1

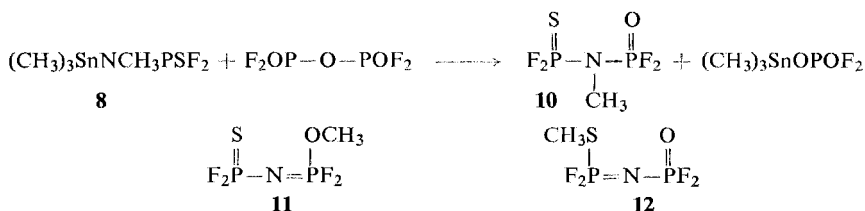
<sup>12</sup> E. Fluck und G. Heckmann, Z. Naturforsch. **24b**, 953 (1969).

<sup>13</sup> H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 85.

<sup>14</sup> H. C. Clark, R. J. O'Brien und J. Trotter, J. chem. Soc. [London] **1964**, 2332.

Die Trimethylstannylderivate **1**–**9** ergeben die charakteristischen Kopplungen der Kerne  $^{117}\text{Sn}$  und  $^{119}\text{Sn}$  mit den Methylprotonen (Tab. 2). Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{H},^{117}\text{Sn}}$  und  $J_{\text{H},^{119}\text{Sn}}$  liegen mit den aus der Literatur entnommenen Werten für  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in der gleichen Größenordnung<sup>15,16,17</sup>.

**8** reagiert mit Pyrophosphoryltetrafluorid unter Spaltung der Sn–N-Bindung zu **10**.



Wir stellten kürzlich fest, daß bei der Methanolyse von  $\text{S}=\text{PF}_2\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$  nicht **11** sondern **12** entsteht<sup>18</sup>. Die isomere Form **10** konnten wir dabei nicht nachweisen. Der Umlagerung von **11** in **12** liegt eine größere Stabilität des  $\text{P}=\text{O}$ - gegenüber dem  $\text{P}=\text{S}$ -System zugrunde. Anhand von  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen und dem Massenspektrum wiesen wir nach, daß aus **8** mit  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  die isomere Form **10** entsteht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt infolge von Spin-Spin-Kopplung mit den Phosphor- und Fluoratomen zwei „Quintetts“ und ein „Septett“. Das Intensitätsverhältnis des Septetts beträgt 1 : 4 : 7 : 8 : 7 : 4 : 1. Beim  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum geben der  $\text{PSF}_2$ - und  $\text{POF}_2$ -Teil je ein Dublett. Jedes dieser Signale sollte durch Kopplung mit den resonanzfähigen Kernen in 24 Linien aufgespalten sein. Man beobachtet für den  $\text{POF}_2$ -Teil 15 und im  $\text{PSF}_2$ -Teil 14 Linien. Das Intensitätsverhältnis beträgt für  $\text{POF}_2$  1 : 3 : 3 : 2 : 5 : 9 : 7 : 4 : 7 : 9 : 5 : 2 : 3 : 3 : 1 und für  $\text{PSF}_2$  1 : 3 : 4 : 4 : 5 : 7 : 8 : 8 : 7 : 5 : 4 : 4 : 3 : 1. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigen die Triplets des  $\text{POF}_2$ - und  $\text{PSF}_2$ -Teils „Sextetts“ von Triplets<sup>18a)</sup>.

Das Massenspektrum von **10** macht die angegebene Struktur in der Gasphase wahrscheinlich. Neben dem Molekül-Ion  $m/e$  215 (76,0% relat. Intensität) wurden die im Versuchsteil verzeichneten Bruchstücke beobachtet<sup>18a)</sup>.

Kernresonanzdaten und Massenspektrum unterschieden sich eindeutig von den Daten des Isomeren<sup>18)</sup> **12**.

Herrn Dr. D. Böhler danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. E. Niecke für die Messung von  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine Förderung. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Unterstützung sehr dankbar.

<sup>15)</sup> J. R. Holmes und H. D. Kaesz, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3903 (1961).

<sup>16)</sup> G. P. van der Kelen, Nature [London] **193**, 1069 (1962).

<sup>17)</sup> H. Schmidbaur und J. Ruidisch, Inorg. Chem. **3**, 599 (1964).

<sup>18)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Commun., im Druck.

<sup>18a)</sup> T. L. Charlton und R. G. Carell, Inorg. Chem. **9**, 379 (1970).

## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren haben wir mit dem Varian-Gerät A56/60 in Tetra-chlorkohlenstoff oder in Substanz (Flüssigkeiten) vermessen. Für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen diente  $\text{CFCl}_3$  und für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  als äußerer Standard. Mit dem Gerät HFX-8 von Bruker und 85proz. Phosphorsäure als äußerem Standard wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 325 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten; Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach). Die Massenspektren sind mit einem Gerät CH4 der Firma Atlas vermessen worden.

$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ <sup>19)</sup>,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ <sup>20)</sup>,  $\text{S}_2\text{O}_5(\text{CF}_3)_2$ <sup>21)</sup>,  $\text{PSF}_3$ ,  $\text{PSFCl}_2$ <sup>22)</sup>,  $\text{HS}_2\text{PF}_2$ <sup>23)</sup>,  $\text{HS}_2\text{PFCH}_3$ <sup>24)</sup> und die zinnorganischen Verbindungen<sup>25)</sup> stellten wir nach Literaturangaben her.

*Phosphorsäure-trimethylstannylester-difluorid (1)*: In einem 100-ccm-Einhalskolben werden 10.3 g (0.03 Mol) *Hexamethyldistannoxan* in 50 ccm trockenem  $\text{CCl}_4$  gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren mit einem Magnetstab werden langsam 5.56 g (0.03 Mol)  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  zugetropft. Es wird auf Raumtemp. gebracht und noch 2 Stdn. weitergerührt. Anschließend wird das  $\text{CCl}_4$  in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorratsfalle i. Ölpumpenvak. abgesaugt. Es bleiben 15.6 g (0.06 Mol) eines farblosen kristallinen Feststoffes zurück.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{F}_2\text{O}_2\text{PSn}$  (264.8) Ber. C 13.62 H 3.43 F 14.35 Gef. C 13.6 H 3.4 F 13.8

IR:  $\approx 2995$  m,  $\approx 2920$  m,  $\approx 2790$  s, 1755 s, 1717 s, 1400 m, 1285 sst, 1210 s, 1197 s, 1150 sst, 910 sst, 873 sst, 785 sst, 554 st, 505 st, 590/cm sst.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -0.88$  ppm „Quintett“.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = +82.4$  ppm d,  $J_{\text{F-P}} = 966$  Hz.

*Fluorsulfonsäure-trimethylstannylester (2)* und *Trifluormethansulfonsäure-trimethylstannylester (3)* werden entsprechend **1** dargestellt. Aus 13.6 g (0.04 Mol)  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2\text{O}$  und 7.3 g (0.04 Mol)  $\text{S}_2\text{F}_2\text{O}_5$  erhält man 20.6 g (0.08 Mol) **2**.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{FO}_3\text{SSn}$  (262.9) Ber. C 13.71 H 3.45 F 7.23 S 12.20

Gef. C 13.7 H 3.5 F 7.3 S 12.1

IR:  $\approx 2950$  sst,  $\approx 2920$  sst,  $\approx 2850$  sst,  $\approx 2720$  s, 1455 sst, 1373 st, 1363 m, 1300 sst, 1274 sst, 1138 m, 1073 st, 1015 s, 773 st, 730 sst, 584 st, 577 st, 567 s, 562 s, 540 m, 510/cm s. Die Banden des Nujols werden mit angegeben.

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}} = -0.73$  ppm „Quintett“.

$^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{F}} = -40.6$  ppm.

<sup>19)</sup> E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 1729 (1962).

<sup>20)</sup> S. Kongpricha, W. C. Preusse und R. Schwarer, Inorg. Syntheses **11**, 151 (1968).

<sup>21)</sup> T. Gramstad und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4069.

<sup>22)</sup> H. S. Booth und M. C. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2369 (1940).

<sup>23)</sup> H. W. Roesky, F. N. Tebbe und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **9**, 831 (1970).

<sup>24)</sup> H. W. Roesky, Chem. Ber. **101**, 3679 (1968).

<sup>25)</sup> J. Ruidisch, H. Schmidbaur und H. Schumann, Organoelement Halides of Germanium, Tin and Lead in Halogen Chemistry (V. Gutmann), Vol. 2, Academic Press, London und New York 1967; hier weitere Literaturangaben.

Aus 20.6 g (0.06 Mol)  $(CH_3)_6Sn_2O$  und 17.0 g (0.06 Mol)  $(CF_3SO_2)_2O$  entstehen 37 g (0.12 Mol) **3**.

$C_4H_9F_3O_3SSn$  (312.9) Ber. C 15.45 H 2.90 F 18.22 S 10.25  
Gef. C 15.7 H 3.0 F 17.9 S 9.8

IR:  $\approx 2950$  sst,  $\approx 2920$  sst,  $\approx 2850$  sst,  $\approx 2720$  s, 1455 sst, 1373 sst, 1363 m, 1280 sst, 1250 sst, 1203 st, 1177 sst, 1039 st, 1030 sst, 1025 st, 769 m, 720 s, 640 sst, 581 m, 555 m, 540 m, 522 st, 517 st, 352 s, 325/cm m. Die Banden des Nujols werden mit angegeben.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H = -0.99$  ppm „Quintett“.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = +77.8$  ppm.

*Thiophosphorsäure-O-trimethylstannylester-difluorid (4)*: In einem 250-ccm-Zweihalskolben werden 14.2 g (0.042 Mol) *Hexamethyldistannoxan* in 100 ccm trockenem Äther gelöst und unter Rühren mit einem Magnetstab bei  $-70^\circ$  5 g (0.042 Mol)  $PSF_3$  zukondensiert. Nach dem Auftauen wird 1 Stde. bei Raumtemp. weitergerührt. Der Niederschlag von *Trimethylzinnfluorid* wird in einer Stickstofffiltrationsanlage abgetrennt, der Äther in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorratsfalle abgezogen und der Rückstand bei  $91^\circ/0.01$  Torr fraktioniert destilliert. Man erhält 6.6 g eines farblosen kristallinen Feststoffes.

$C_3H_9F_2OPSSn$  (278.8) Ber. C 12.83 H 3.23 F 13.53 P 11.00 S 11.41  
Gef. C 13.0 H 3.2 F 13.2 P 11.0 S 11.4

IR:  $\approx 2950$  sst,  $\approx 2920$  sst,  $\approx 2850$  sst,  $\approx 2720$  s, 1455 sst, 1373 st, 1363 m, 1225 m, 1204 st, 1015 s, 870 sst, 825 st, 807 st, 788 st, 665 m, 660 m, 652 st, 548 m, 510 m, 442 st, 438 st, 429/cm m. Die Banden des Nujols werden mit angegeben.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H = -1.05$  ppm „Quintett“.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = +37.1$  ppm d,  $J_{F-P} = 1126$  Hz.

*Dithiophosphorsäure-trimethylstannylester-difluorid (5)*: In einem 100-ccm-Einhalskolben werden 5 g (0.025 Mol) *Trimethylzinnchlorid* in 50 ccm  $CCl_4$  gelöst. Dazu gibt man 3.85 g (0.025 Mol)  $HSPSF_2$  und kocht, bis die HCl-Entwicklung beendet ist, unter Rückfluß (etwa 5 Stdn.). Anschließend wird der Tetrachlorkohlenstoff in eine mit Stickstoff gekühlte Vorratsfalle abgesaugt und der Rückstand bei  $50^\circ/0.01$  Torr fraktioniert destilliert. Ausb. 6.5 g.

$C_3H_9F_2PS_2Sn$  (296.9) Ber. C 12.13 H 3.06 F 12.90 P 10.44 S 21.60  
Gef. C 12.2 H 3.0 F 13.0 P 10.3 S 21.5  
Mol.-Gew. 340 (kryoskop. in Benzol)

IR:  $\approx 2987$  s,  $\approx 2914$  s, 1395 s, 1193 s, 1120 s, 870 sst, 812 m, 778 sst, 728 sst, 719 sst, 707 sst, 666 s, 556 s, 534 st, 508 m, 390 st, 365/cm st.

Massenspektrum: Die Isotopen-Ionen des Zinns wurden nicht angegeben. *m/e* 283:  $(CH_3)_2SnSPSF_2$  (100.0%), 253:  $SnSPSF_2$  (23.4%), 221:  $SnSPF_2$  (2.6%), 185: ? (20.0%), 169:  $(CH_3)_2SnF$  (49.3%), 165:  $Sn(CH_3)_3$  (59.1%), 150:  $Sn(CH_3)_2$  (13.0%), 139:  $SnF$  (23.4%), 135:  $SnCH_3$  (31.0%), 120:  $Sn$  (11.8%), 102: ? (4.8%), 101:  $PSF_2$  (4.2%), 82:  $PSF$  (5.2%), 76: ? (3.9%), 69:  $PF_2$  (13.2%), 63:  $SP$  (4.5%), 50:  $PF$  (2.0%), 32:  $S$  (3.3%).

$^1H$ -NMR:  $\delta_H = -0.55$  ppm „Quintett“,  $J_{H-^{117}Sn} = 55.4$ ,  $J_{H-^{119}Sn} = 57.0$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = +9.31$  ppm,  $J_{F-P} = 1187$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_P = -100.4$  ppm.

In den Verbindungen **5**, **6**, **8** und **9** beobachtet man außerdem Sn—P- und Sn—F-Kopplungen. Eine Unterscheidung zwischen den Kopplungen mit  $^{117}Sn$  und  $^{119}Sn$  ist dabei nicht mehr möglich.

*Methandithiophosphonsäure-trimethylstannylester-fluorid (6)* wurde entsprechend **5** aus 6.8 g (0.034 Mol)  $(CH_3)_3SnCl$  und 4.4 g (0.034 Mol)  $HSPSFCH_3$  hergestellt, Ausb. 7.3 g.

$C_4H_{12}FPS_2Sn$  (292.9) Ber. C 16.38 H 4.22 F 6.48 P 10.55 S 21.79

Gef. C 15.9 H 3.9 F 6.3 P 10.3 S 21.4

Mol.-Gew. 302 (Kryoskop. in Benzol)

IR:  $\approx 2987$  s,  $\approx 2912$  s, 1730 s, 1700 s, 1401 m, 1293 m, 1186 s, 1150 s, 1140 s, 964 s, 910 st, 888 st, 777 sst, 770 sst, 644 sst, 636 st, 496 sst, 354/cm sst.

$^1H$ -NMR:  $\delta_{H(Sn)} = -1.20$  ppm „Quintett“,  $\delta_{H(P)} = -2.65$  ppm,  $J_{H-^{117}Sn} = 56.3$ ,  $J_{H-^{119}Sn} = 59$ ,  $J_{H(P)-P} = 14.2$ ,  $J_{H(P)-F} = 6.6$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = 46.8$  ppm,  $J_{F-P} = 1115$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_P = -124.9$  ppm,  $J_{P-P} = 14.2$  Hz.

*N-Trimethylstannyl-N-methyl-trifluormethansulfonamid (7)*: 9.5 g (0.027 Mol)  $(CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$  werden in 50 ccm  $CCl_4$  gelöst. Unter Eiskühlung und starkem Rühren mit einem Magnetstab läßt man langsam 7.5 g (0.027 Mol)  $(CF_3SO_2)_2O$  zutropfen. Nach beendeter Reaktion werden die flüchtigen Produkte i. Ölpumpenvak. abgezogen und der Rückstand bei  $50^\circ/0.01$  Torr zweimal sublimiert. Ausb. 5.0 g.

$C_5H_{12}F_3NO_2SSn$  (325.9) Ber. C 18.42 H 3.71 F 17.48 N 4.29 S 9.83 Sn 36.41

Gef. C 18.6 H 3.8 F 17.6 N 4.3 S 9.8 Sn 36.2

IR:  $\approx 2900$  s,  $\approx 2952$  s,  $\approx 2923$  s,  $\approx 2905$  s,  $\approx 2833$  s, 1455 s, 1431 m, 1330 sst, 1207 sst, 1198 sst, 1170 sst, 1127 st, 1076 st, 875 sst, 780 sst, 752 m, 618 st, 589 sst, 549 m, 543 m, 516 s, 486 st, 368 st, 310/cm s.

Massenspektrum:  $m/e$  312:  $(CH_3)_2SnNCH_3SO_2CF_3$  (100.0%), 283:  $HSnNCH_3SO_2CF_3$  (5.6%), 262:  $(CH_3)_2SnNCH_3SO_2F$  (27.8%), 232: ? (4.6%), 185: ? (9.7%), 169:  $(CH_3)_2SnF$  (83.3%), 165:  $(CH_3)_3Sn$  (79.1%), 150:  $(CH_3)_2Sn$  (12.0%), 139:  $SnF$  (23.6%), 135:  $SnCH_3$  (41.0%), 120:  $Sn$  (11.8%), 94:  $HNCH_3SO_2$  (61.8%), 78:  $NSO_2$  (0.8%), 77:  $NCH_3SO$  (4.2%), 76:  $NCH_2SO$  (6.8%), 69:  $CF_3$  (38.2%), 64:  $SO_2$  (16.7%), 60:  $NCH_2S$  (15.2%), 50:  $CF_2$  (9.7%), 48:  $SO$  (7.7%), 32:  $S$  (16.6%), 29:  $NCH_3$  (5.5%), 28:  $NCH_2$  (61.0%).

$^1H$ -NMR:  $\delta_{H(Sn)} = -0.75$  ppm „Quintett“,  $\delta_{H(N)} = -3.01$  ppm,  $J_{H-^{117}Sn} = 56.5$ ,  $J_{H-^{119}Sn} = 59.1$ ,  $J_{H(N)-F} = 1.3$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F = +76.3$  ppm.

*N-Trimethylstannyl-N-methyl-thiophosphorsäure-difluorid-amid (8)*: Zu einer Lösung von 26 g (0.073 Mol)  $(CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$  in 150 ccm Äther werden unter Rühren bei  $-70^\circ$  8.6 g (0.073 Mol)  $PSF_3$  kondensiert. Nach dem Auftauen wird der Niederschlag von *Trimethylzinnfluorid* unter Stickstoff abfiltriert, der Äther abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 9.9 g.

$C_4H_{12}F_2NPSSn$  (293.8) Ber. C 16.35 H 4.12 F 12.93 N 4.76 P 10.54 S 10.91

Gef. C 16.4 H 4.1 F 12.7 N 4.8 P 10.4 S 10.9

IR:  $\approx 2985$  s,  $\approx 2941$  s,  $\approx 2914$  s,  $\approx 2897$  s,  $\approx 2827$  s, 1735 s, 1709 s, 1457 m, 1432 s, 1390 m, 1212 sst, 1200 sst, 1089 sst, 909 sst, 867 sst, 834 sst, 778 sst, 712 sst, 686 s, 664 s, 543 st, 514 m, 503 s, 426 m, 414 st, 404 m, 320/cm st.

Massenspektrum:  $m/e$  280:  $(CH_3)_2SnNCH_3PSF_2$  (36.7%), 250:  $SnNCH_3PSF_2$  (10.0%), 200:  $CH_3SnNHPF$  (1.7%), 185: ? (15.8%), 165:  $(CH_3)_3Sn$  (18.7%), 151:  $HSn(CH_3)_2$  (23.3%), 135:  $CH_3Sn$  (15%), 131:  $SPF_2NHCH_3$  (100.0%), 130:  $SPF_2NCH_3$  (19.2%), 120:  $Sn$  (6.7%), 112:  $SPFNCH_3H$  (14.2%), 110:  $SPFNCH_2$  (18.3%), 101:  $SPF_2$  (60.0%), 98:  $NCH_3PF_2$  (91.6%), 85: ? (20.0%), 80:  $HNCH_3PF$  (8.3%), 78:  $NCH_2PF$  (18.3%), 69:  $PF_2$  (62.5%),

63: PS (7.5%), 60: NCH<sub>3</sub>P (32.1%), 50: PF (12.0%), 47: ? (10.0%), 46: ? (11.6%), 45: PN (12.5%), 44: ? (13.3%), 34: ? (7.5%), 32: S (8.3%), 30: NHCH<sub>3</sub> (30.9%), 29: NCH<sub>3</sub> (23.4%), 28: NCH<sub>2</sub> (64.5%).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta_{\text{H(Sn)}} = -0.91$  ppm „Quintett“,  $\delta_{\text{H(N)}} = -3.08$  ppm,  $J_{\text{H-117Sn}} = 56.1$ ,  $J_{\text{H-119Sn}} = 58.7$ ,  $J_{\text{H(N)-P}} = 18.0$ ,  $J_{\text{H(N)-F}} = 1.2$ ,  $J_{\text{H(N)-Sn}} = 20.0$  Hz.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta_{\text{F}} = 38.0$  ppm,  $J_{\text{F-P}} = 1099$ ,  $J_{\text{F-Sn}} = 20.0$  Hz.

<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta_{\text{P}} = -71.3$  ppm t.

*N-Trimethylstannyl-N-methyl-thiophosphorsäure-chlorid-fluorid-amid (9)*: Zu 6.6 g (0.019 Mol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SnNCH<sub>3</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in 30 ccm Äther werden unter Rühren und Eiskühlung 2.8 g (0.019 Mol) PSFCl<sub>2</sub> getropft. Nach Beendigung der Reaktion werden der Äther und das entstandene Trimethylzinnchlorid i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Ausb. 3.5 g.

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>ClFNPSSn (310.4) Ber. C 15.47 H 3.89 Cl 11.43 F 5.92 N 4.01 P 9.97 S 10.31  
Gef. C 15.7 H 4.0 Cl 11.1 F 5.9 N 4.3 P 9.7 S 10.5  
Mol.-Gew. 311 (kryoskop. in Benzol)

IR:  $\approx 2980$  s,  $\approx 2938$  s,  $\approx 2920$  s,  $\approx 2895$  s,  $\approx 2825$  s, 1558 s, 1385 s, 1208 m, 1196 st, 1090 sst, 893 sst, 843 sst, 777 sst, 707 sst, 668 s, 542 m, 535 st, 512 m, 459/cm m.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta_{\text{H(Sn)}} = -1.05$  ppm „Quintett“,  $\delta_{\text{H(N)}} = -3.21$  ppm,  $J_{\text{H-117Sn}} = 56.2$ ,  $J_{\text{H-119Sn}} = 58.6$ ,  $J_{\text{H(N)-P}} = 21.7$ ,  $J_{\text{H(N)-F}} = 1.0$ ,  $J_{\text{H(N)-Sn}} = 20.3$  Hz.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta_{\text{F}} = +13.7$  ppm,  $J_{\text{F-Sn}} = 29.2$  Hz.

<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta_{\text{P}} = -74.4$  ppm,  $J_{\text{P-F}} = 1127$ ,  $J_{\text{P-Sn}} = 18.5$  Hz.

*N-Difluorophosphoryl-N-methyl-thiophosphorsäure-difluorid-amid (10)*: Zu 10 g (0.034 Mol) **8** werden unter Eiskühlung und starkem Rühren 6.3 g (0.034 Mol) P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> getropft. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt und fraktioniert destilliert. Ausb. 6.4 g.

CH<sub>3</sub>F<sub>4</sub>NOP<sub>2</sub>S (215.1) Ber. C 5.58 H 1.40 F 35.34 N 6.51 P 28.83 S 14.91  
Gef. C 5.7 H 1.4 F 35.6 N 6.6 P 28.2 S 15.1

IR:  $\approx 2963$  s,  $\approx 2840$  s, 1462 m, 1437 m, 1360 sst, 1218 st, 1108 m, 1055 sst, 960 sst, 940 sst, 896 st, 865 m, 751 st, 739 st, 687 s, 666 s, 641 s, 616 m, 609 m, 604 m, 523 s, 483 st, 455 st, 447 m, 397 st, 381 st, 360/cm st.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta_{\text{H}} = -0.98$  ppm,  $J_{\text{H-P}} = 11.8$ ,  $J_{\text{H-F}} = 1.2$  Hz.

<sup>19</sup>F-NMR:  $\delta_{\text{F(PS)}} = 39.2$ ,  $\delta_{\text{F(PO)}} = +72.4$  ppm.

<sup>31</sup>P-NMR:  $\delta_{\text{P(S)}} = -55.0$ ,  $\delta_{\text{P(O)}} = +14.7$  ppm,  $J_{\text{P(S)-F}} = 1121.5$ ,  $J_{\text{P(O)-F}} = 1046.5$ ,  $J_{\text{P(S)-H}} = 14.6$ ,  $J_{\text{P(O)-H}} = 12.8$ ,  $J_{\text{P(S)-F(PO)}} = 4.0$  Hz. Der POF<sub>2</sub>-Teil ist nicht gut aufgelöst.

MS: *m/e* 215: M<sup>+</sup> (76.0%), 196: SPFNCH<sub>3</sub>POF<sub>2</sub> (4.8%), 182: PF<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>POF<sub>2</sub> (49.6%), 131: HCH<sub>3</sub>NPSF<sub>2</sub> (8.8%), 130: SPF<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (10.4%), 129: FPNCH<sub>3</sub>PF (7.5%), 120: SPF<sub>3</sub> (4.7%), 114: NCH<sub>3</sub>POF<sub>2</sub> (62.0%), 112: SPFNCH<sub>3</sub>H (9.2%), 104: POF<sub>3</sub> (7.0%), 102 (27.9%), 101: PSF<sub>2</sub> (42.0%), 98: CH<sub>3</sub>NPF<sub>2</sub> (24.8%), 96: NPSF (5.1%), 94: CH<sub>2</sub>NPOF (20.0%), 85: POF<sub>2</sub> (21.7%), 82: PSF (3.1%), 69: PF<sub>2</sub> (100.0%), 66: POF (1.6%), 63: PS (3.2%), 51: HCH<sub>3</sub>NP (2.2%), 50: PF (7.2%), 47: PO (6.2%), 46: HNP (8.5%), 45: PN (1.9%), 32: S (3.1%), 29: NCH<sub>3</sub> (3.1%), 28: NCH<sub>2</sub> (35.6%).