

Herbert W. Roesky und Walter Grosse Böwing

Umlagerungsreaktionen an der P=N-Doppelbindung¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

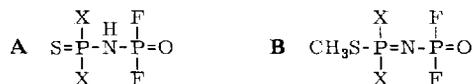
(Eingegangen am 21. Juni 1971)

Verbindungen $XSO_2N=PCl_3$ ($X = F$ oder Cl) reagieren im Molverhältnis 1 : 1 mit Alkoholen zu den Alkylester-dichloriden $XSO_2N=PCl_2OR$ (**1–6**). In Gegenwart katalytischer Mengen Diäthyläther lagern diese Verbindungen zu den *N*-Alkyl-phosphoryldichloriden $XSO_2N(R)-P(O)Cl_2$ (**1a–6a**) um. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde untersucht. Die angegebenen Strukturen werden aufgrund von NMR- und Massenspektren wahrscheinlich gemacht. **1a** und **2a** reagieren mit $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ unter $(CH_3)_3SiCl$ -Abspaltung zu $FSO_2N(CH_3)-P(O)ClN(CH_3)_2$ (**7**) bzw. $FSO_2N(C_2H_5)-P(O)ClN(CH_3)_2$ (**8**). IR-Daten und Analysen werden mitgeteilt.

Rearrangement Reactions at the P=N Double Bond¹⁾

Compounds $XSO_2N=PCl_3$ ($X = F$ or Cl) react in the molar ratio of 1 : 1 with alcohols to give the alkyl ester dichlorides $XSO_2N=PCl_2OR$ (**1–6**). In the presence of catalytic amounts of diethyl ether these compounds rearrange to *N*-alkylphosphoryl dichlorides $XSO_2N(R)-P(O)Cl_2$ (**1a–6a**). The mechanism of this rearrangement was studied. On the basis of n.m.r. and mass spectra the above mentioned structures have been assigned. **1a** and **2a** react with $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ to form $(CH_3)_3SiCl$ and the compounds $FSO_2N(CH_3)-P(O)ClN(CH_3)_2$ (**7**) and $FSO_2N(C_2H_5)-P(O)ClN(CH_3)_2$ (**8**), resp. I.r. data and analyses are reported.

Bei der Hydrolyse von $S=PX_2N=PF_2Cl$ ($X = F$ oder Cl) mit wasserfreier Ameisensäure wandert das Proton an den Stickstoff, und es entstehen Verbindungen **A**²⁾. Die analoge Umsetzung mit Methanol führt zu Verbindungen **B**³⁾. Beide Reaktionen haben gemeinsam, daß es zur Ausbildung der stabilen Difluorphosphorylgruppe in den Endprodukten kommt. Nach Literaturangaben verläuft die Alkoholyse von Trichlorphosphoranyliden-Verbindungen nicht unter Wanderung des Alkylrestes⁴⁾ (**1**).



¹⁾ Phosphorverbindungen, 68. Mitteil. — 67. Mitteil.; *H. W. Roesky*, Inorg. Syntheses, im Druck.

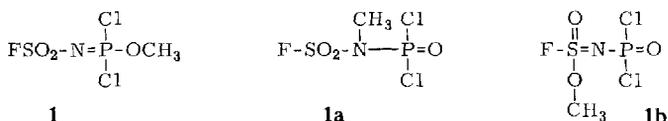
²⁾ *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Ber. **103**, 3114 (1970).

³⁾ *H. W. Roesky* und *L. F. Grimm*, Chem. Commun., im Druck.

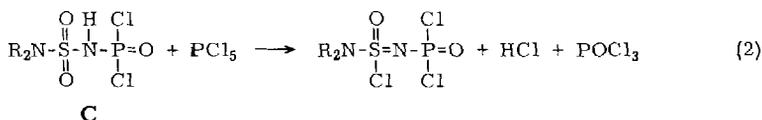
⁴⁾ *A. V. Kirsanov* und *V. J. Shevchenko*, Z. obsh. Chim. **26**, 504 (1956), C. A. **50**, 13 785 (1956).

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich mehrere Fragen: 1. Ist die Wanderung der Alkylgruppe allein abhängig von den Substituenten am Phosphoratom? 2. Welchen Einfluß üben die Reste am Stickstoffatom aus? 3. Unter welchen Bedingungen kann man gezielt *O*-Alkylverbindungen in *N*-Alkylverbindungen überführen? 4. Nach welchem Mechanismus erfolgt die Umlagerung?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir $\text{FSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ und $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ zunächst mit Methanol und Äthanol umgesetzt. Die Reaktionen werden in Methylenchlorid als Lösungsmittel durchgeführt. Es entstehen wasserklare, nicht destillierbare *O*-Methyl- oder *O*-Äthylverbindungen **1** und **2**. In Gegenwart katalytischer Mengen Diäthyläther lagern sich die Verbindungen um⁵⁾. Als Produkte aus **1** sind die isomeren Verbindungen **1a** und **1b** denkbar.

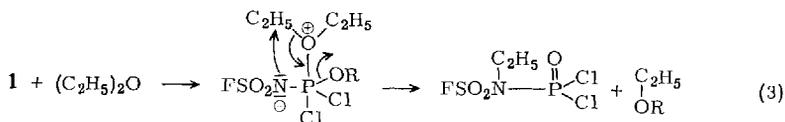


Bei der Umsetzung von **C** mit Phosphorpentachlorid hatten wir gezeigt, daß die Reaktionen entsprechend Gleichung (2) ablaufen⁶⁾.



Aufgrund dieser Ergebnisse und der Beobachtungen an Thiophosphorylphosphoryliden-Derivaten³⁾ sind die isomeren Formen **1a**, **b** am wahrscheinlichsten. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung läßt sich **1a** oder **b** unzersetzt destillieren. In **1** beobachtet man im ¹⁹F-NMR-Spektrum keine Kopplung mit den Methylprotonen, während sie im umgelagerten Produkt 1.2 Hz beträgt. Im ³¹P-NMR-Spektrum treten zwei Quadrupletts auf, die durch Kopplungen mit den Kernen ¹⁹F und ¹H entstehen. Die ¹H-³¹P-Kopplungskonstante beträgt 10.8 Hz. Sie ist in der gleichen Größenordnung wie bei **1**. Eine Kopplung über fünf Heteroatome für **1b** ist nach diesen Daten unwahrscheinlich, so daß wir für die weitere Diskussion die Form **b** ausschließen können. Gestützt werden diese Ergebnisse durch das Massenspektrum von **5a**.

Auch die längerkettigen *n*-Propyl- und *n*-Butyl-derivate **3** und **4** lassen sich in Gegenwart von Diäthyläther in die Form **a** überführen. Anstelle von Diäthyläther haben wir Dioxan eingesetzt. Verwendet man Diäthyläther für die Umlagerung von **1**, **3**, **4** oder **5**, so entsteht als Nebenprodukt stets **2a** oder bei **5** **6a**. Die Menge an **2a** ist abhängig von der Kochzeit und von der eingesetzten Äthermenge. Läßt man 50 ccm **4** mit 20 ccm



⁵⁾ H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, *Angew. Chem.* **83**, 365 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 344 (1971).

⁶⁾ H. W. Roesky, *Inorg. nucl. Chem. Letters* **6**, 129 (1970).

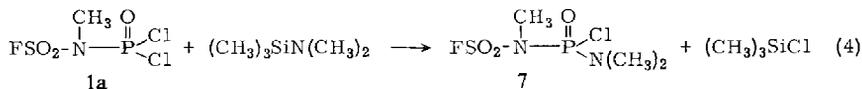
Diäthyläther reagieren, so kann man 10 ccm Äthylbutyläther isolieren. Bei den Umlagerungsreaktionen ist der Äther wahrscheinlich komplexartig am Phosphor gebunden, so daß entweder die Äthylgruppe oder der R-Rest zum Stickstoff wandert. Zwischen einem inter- oder intramolekularen Mechanismus kann hierbei nicht unterschieden werden. Die Verbindungen **2** und **5** lagern sich auch bei längerem Stehenlassen zu den isomeren Formen **a** um.

Dargestellte Verbindungen

	Verbindung	Ausb. (%)	Sdp./Torr
1	$\text{FSO}_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2\text{OCH}_3$	100	
1a	$\text{FSO}_2\text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ CH_3	90	29°/0.1
2	$\text{FSO}_2\text{N} = \text{PCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	100	
2a	$\text{FSO}_2\text{N} \cdot \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ C_2H_5	95	31°/0.01
3	$\text{FSO}_2\text{N} = \text{PCl}_2\text{OC}_3\text{H}_7$	100	
3a	$\text{FSO}_2\text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ C_3H_7		
4	$\text{FSO}_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	100	
4a	$\text{FSO}_2\text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ C_4H_9	10	62°/0.01
5	$\text{ClSO}_2\text{N} - \text{PCl}_2\text{OCH}_3$	100	
5a	$\text{ClSO}_2\text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ CH_3	95	58°/0.01
6	$\text{ClSO}_2\text{N} \cdot \text{PCl}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	100	
6a	$\text{ClSO}_2\text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ C_2H_5	80	68°/0.01
7	$\text{FSO}_2 - \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{ClN}(\text{CH}_3)_2$ CH_3	83	59°/0.01
8	$\text{FSO}_2 - \text{N} \cdot \text{P}(\text{O})\text{ClN}(\text{CH}_3)_2$ C_2H_5	80	65°/0.01

Gibt man **1** und **6** in äquimolarem Verhältnis zusammen und rührt einen Tag bei 40°, so entstehen wahrscheinlich **1a**, **2a**, **5a** und **6a**. **1a** konnten wir dabei in etwa 20-proz. Ausbeute isolieren. Die restlichen Verbindungen ließen sich destillativ nicht auftrennen. **2a** wurde durch das ¹⁹F-NMR-Spektrum nachgewiesen. Ein Austausch der Methyl- und Äthylgruppe in den umgelagerten Verbindungen findet nicht statt. Erhitzt man z. B. **1a** und **6a** zusammen längere Zeit auf 40°, so kann man keine Austauschprodukte nachweisen. Im Gegensatz dazu erhält man **2a**, wenn man **1a** mit Diäthyläther erhitzt. Aus diesen Experimenten können wir schließen, daß der Äther komplexartig in die Reaktion eingreift, und daß ohne Äther eine intermolekulare Umlagerung stattfindet. In weiteren Untersuchungen wollen wir ermitteln, ob Verbindungen, die Substituenten mit +I-Effekt an der Sulfonylgruppe haben, ebenfalls unter geeigneten Bedingungen umlagern.

Daß die umgelagerten Verbindungen an der Dichlorphosphorylgruppe reagieren, konnten wir durch Umsetzungen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ zeigen, z. B.:



Die entstehenden Verbindungen **7** und **8** sind wasserklare Flüssigkeiten und i. Ölpumpenvak. ohne Zersetzung destillierbar. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** wird keine Kopplung der *N*-Dimethyl-Protonen mit dem Phosphor festgestellt.

Herrn Dr. D. Böhler danken wir für die Aufnahme des Massenspektrums und Herrn Dr. E. Niecke für die Messung von ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren. Herr Prof. Dr. H. Hoffmann von den Farbenfabriken Bayer stellte uns in dankenswerter Weise einige Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. 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 $^{19}\text{F-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 56/60, die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren mit dem Bruker HX-Gerät, die IR-Spektren mit dem Spektrophotometer 325 von Perkin-Elmer und das Massenspektrum 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, CFCl_3 für die $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren und 85proz. Phosphorsäure für die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren.

N-Fluorsulfonyl- bzw. *N*-Chlorsulfonyl-imidophosphorsäuretrichlorid^{7,8)} werden nach Literaturangaben hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–6: In einem 500-ccm-Einhalskolben wird 0.1 Mol *N*-Halogensulfonyl-imidophosphorsäuretrichlorid, in 200 ccm Methylenchlorid gelöst, vorgelegt. Unter Eiskühlung läßt man nun 0.1 Mol des entsprechenden Alkohols, in 100 ccm Methylenchlorid gelöst, zutropfen. Anschließend kocht man 1 Stde. unter Rückfluß, bis keine HCl -Abspaltung mehr beobachtet wird. Dann wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, und die Verbindung liegt analysenrein vor.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1a 6a: Zu 0.1 Mol **1–6**, in 100 ccm Methylenchlorid gelöst, gibt man 20 ccm Diäthyläther, kocht 20 Min. unter Rückfluß, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt das Produkt durch fraktionierte Destillation.

Ausbeuten und Kenndaten s. Tab. S. 3206.

N-Fluorsulfonyl-imidophosphorsäure-methylester-dichlorid(**1**): Aus $\text{FSO}_2\text{NPCl}_3$ und CH_3OH .
 $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (230.0) Ber. C 5.22 H 1.31 Cl 30.83 F 8.26 N 6.09 P 13.47 S 13.94
 Gef. C 5.1 H 1.3 Cl 30.8 F 8.1 N 6.1 P 13.6 S 13.9

$^{19}\text{F-NMR}$: $d \delta_{\text{F}} = -58.7$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.5$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$: $d \delta_{\text{H}} = -4.4$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 17.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: Quadruplett $\delta_{\text{P}} = -18.1$ ppm.

⁷⁾ A. V. Kirsanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk **1950**, 426, C. A. **45**, 1503 (1951); Inorg. Syntheses **8**, 105 (1966).

⁸⁾ J. K. Ruff, Inorg. Chem. **6**, 2108 (1967).

IR: \approx 2960 s, 1450 st, 1425 m, 1340 st, 1200 sst, 1160 s, 1050 m, 955 s, 910 m, 810 st, 740 m, 690 s, 580 st, 565 st, 400/cm s.

N-Fluorsulfonyl-*N*-methyl-amidophosphorsäure-dichlorid (1a)

$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (230.0) Ber. C 5.22 H 1.31 Cl 30.83 F 8.26 N 6.09 P 13.47 S 13.94
Gef. C 5.2 H 1.3 Cl 30.7 F 8.1 N 6.2 P 13.2 S 14.1

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -57.9$ ppm (2 Quadrupletts), $J_{\text{F-P}} = 4.6$, $J_{\text{F-H}} = 1.2$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{H}} = -3.8$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 10.8$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -6.2$ ppm.

IR: \approx 2960 s, 1450 sst, 1425 sst, 1290 sst, 1220 sst, 1050 sst, 910 sst, 805 sst, 695 sst, 600 sst, 560 sst, 530 sst, 515 sst, 455 m, 400/cm st.

N-Fluorsulfonyl-imidophosphorsäure-äthylester-dichlorid (2)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (244.0) Ber. C 9.84 H 2.07 Cl 29.06 F 7.79 N 5.74 P 12.69 S 13.14
Gef. C 9.7 H 1.9 Cl 29.2 F 7.7 N 5.7 P 12.5 S 13.3

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -58.6$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.2$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.7$, $\delta_{\text{CH}_2} = -4.9$ ppm, $J_{\text{H-H}} = 6.5$, $J_{\text{H-P}} = 13.5$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -15.4$ ppm.

IR: \approx 2990 s, 1465 m, 1420 m, 1380 sst, 1240 sst, 1220 sst, 1200 sst, 1150 m, 1040 st, 980 m, 965 m, 825 st, 770 m, 580 st, 550/cm st.

N-Fluorsulfonyl-*N*-äthyl-amidophosphorsäure-dichlorid (2a)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (244.0) Ber. C 9.84 H 2.07 Cl 29.06 F 7.79 N 5.74 P 12.69 S 13.14
Gef. C 9.8 H 2.0 Cl 29.1 F 7.8 N 5.9 P 13.0 S 13.1

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -57.8$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.8$, $J_{\text{F-H}} = 1.5$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.6$, $\delta_{\text{CH}_2} = -4.3$ ppm, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, $J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -5.6$ ppm.

IR: \approx 2990 s, \approx 2940 s, 1450 sst, 1440 sst, 1390 m, 1315 st, 1290 sst, 1220 sst, 1170 st, 1090 m, 1030 sst, 940 sst, 800 sst, 780 sst, 680 sst, 600 sst, 560 sst, 540 st, 515 st, 475 s, 435 m, 400/cm st.

N-Fluorsulfonyl-imidophosphorsäure-propylester-dichlorid (3)

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (258.0) Ber. C 13.96 H 2.73 Cl 27.48 F 7.37 N 5.43 P 12.00 S 12.43
Gef. C 14.0 H 2.9 Cl 27.3 F 7.3 N 5.5 P 11.8 S 12.6

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -58.7$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.0$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.2$, $\delta_{\text{CH}_2(1)} = -2.0$, $\delta_{\text{CH}_2(2)} = -4.7$ ppm.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -15.4$ ppm.

IR: \approx 2990 m, \approx 2940 m, 1460 m, 1440 m, 1385 sst, 1240–1210 sst, 1190 sst, 1050 bis 1030 sst, 960 m, 810 sst, 750 st, 600 st, 580 st, 545 st, 400/cm s.

N-Fluorsulfonyl-*N*-propyl-amidophosphorsäure-dichlorid (3a)

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -57.4$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.6$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -6.8$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 17.0$ Hz.

Auf die Analyse und die Auswertung des IR-Spektrums mußte verzichtet werden, da sich die Verbindung nicht rein darstellen ließ.

N-Fluorsulfonyl-imidophosphorsäure-butylester-dichlorid (4)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (272.1) Ber. C 17.66 H 3.33 Cl 26.06 F 6.98 N 5.15 P 11.39 S 11.79
Gef. C 17.7 H 3.4 Cl 26.2 F 6.5 N 5.2 P 11.3 S 12.0

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -58.6$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.0$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.1$, $\delta_{\text{CH}_2(\text{l})} = -4.7$ ppm.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -15.2$ ppm.

IR: ≈ 2960 m, ≈ 2940 s, 1460 s, 1435 s, 1380 m, 1340 st, 1255 sst, 1215 sst, 1160 m, 1040 m, 820 st, 740 m, 560 st, 535 st, $410/\text{cm s}$.

N-Fluorsulfonyl-*N*-butyl-amidophosphorsäure-dichlorid (4a)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_2\text{FNO}_3\text{PS}$ (272.1) Ber. C 17.66 H 3.33 Cl 26.06 F 6.98 N 5.15 P 11.39 S 11.79
Gef. C 17.0 H 3.2 Cl 26.6 F 6.5 N 5.2 P 10.8 S 12.1

^{19}F -NMR: $\delta_{\text{F}} = -58.7$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4$ Hz.

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.2$, $\delta_{\text{CH}_2(\text{l})} = -4.7$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 11.5$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -5.7$ ppm.

IR: ≈ 2970 st, ≈ 2940 m, ≈ 2880 m, 1460 sst, 1440 sst, 1415 m, 1370 s, 1325 s, 1295 st, 1250 s, 1220 sst, 1190 s, 1055 s, 1035 st, 980 st, 905 sst, 805 sst, 710 m, 680 m, 600 sst, 580 st, 540 st, 530 st, 410 m, $400/\text{cm m}$.

N-Chlorsulfonyl-imidophosphorsäure-methylester-dichlorid (5)

$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (246.5) Ber. C 4.87 H 1.23 Cl 43.16 N 5.68 P 12.57 S 13.01
Gef. C 4.9 H 1.3 Cl 43.3 N 5.5 P 12.6 S 13.4

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -4.5$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 17.5$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -17.8$ ppm.

IR: ≈ 2960 s, 1440 s, 1410 m, 1360 m, 1310 st, 1240 sst, 1185 sst, 1130 st, 995 m, 930 m, 885 m, 770 st, 580 sst, 510 sst, $440/\text{cm s}$.

N-Chlorsulfonyl-*N*-methyl-amidophosphorsäure-dichlorid (5a)

$\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (246.5) Ber. C 4.87 H 1.23 Cl 43.16 N 5.68 P 12.57 S 13.01
Gef. C 4.9 H 1.3 Cl 43.2 N 5.8 P 12.3 S 13.6

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -4.9$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 11$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -5.3$ ppm.

IR: ≈ 2960 s, 1430 st, 1410 sst, 1370 s, 1290 sst, 1185 sst, 1045 st, 885 sst, 770 s, 685 st, 670 st, 600 sst, 535 sst, 510 s, 490 st, 435 m, $400/\text{cm s}$.

Massenspektrum: Außer dem Molekül-Ion bei m/e 245 (6%) beobachtet man folgende charakteristische Bruchstücke: m/e 244 [$\text{ClSO}_2\text{NCH}_2\text{POCl}_2$ (6%)], 210 [$\text{ClSO}_2\text{NCH}_3\text{POCl}$ (100%)], 146 [$\text{NCH}_3\text{POCl}_2$ (91%)], 130 [NCH_3PCl_2 (36%)], 128 [$\text{ClSO}_2\text{NCH}_3$ (26%)] und 117 [POCl_2 (74%)].

Beim Massenspektrum in l. c.⁵⁾ müssen anstelle der Fluoratome Chloratome stehen.

N-Chlorsulfonyl-imidophosphorsäure-äthylester-dichlorid (6)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (260.5) Ber. C 9.22 H 1.94 Cl 40.83 N 5.38 P 11.89 S 12.31
Gef. C 9.1 H 1.9 Cl 40.7 N 5.4 P 11.9 S 12.4

^1H -NMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.8$, $\delta_{\text{CH}_2} = -4.9$ ppm, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $J_{\text{H}(\text{CH}_2)\text{-P}} = 11.0$, $J_{\text{H}(\text{CH}_3)\text{-P}} = 1.7$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{\text{P}} = -14.6$ ppm.

IR: ≈ 2980 s, ≈ 2940 s, 1410 st, 1360 sst, 1285 st, 1220 – 1185 sst, 1035 sst, 980 s, 920 st, 790 st, 770 st, 675 m, 605 sst, 580 sst, 530 st, $510/\text{cm st}$.

N-Chlorsulfonyl-*N*-äthyl-amidophosphorsäure-dichlorid (6a)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{PS}$ (260.5) Ber. C 9.22 H 1.94 Cl 40.83 N 5.38 P 11.89 S 12.31
Gef. C 9.1 H 1.9 Cl 40.9 N 5.3 P 11.8 S 12.4

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3} = -1.7$ ppm, $\delta_{\text{CH}_2} = -4.7$ ppm, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, $J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta_{\text{P}} = -4.1$ ppm.

IR: ≈ 2980 s, ≈ 2940 s, 1460 m, 1410 sst, 1385 st, 1315 st, 1290 sst, 1185 sst, 1160 st, 1085 m, 1030 st, 940 st, 920 sst, 770 st, 670 st, 615 - 595 sst, 580 st, 530 sst, 560 m, 545 m, 430 s, 415/cm st.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 7, 8: In einem 500-ccm-Einhalskolben legt man 0.1 Mol des *N-Fluorsulfonyl-N-alkyl-amidophosphorsäure-dichlorids* **1a** bzw. **2a**, in 200 ccm Methylenchlorid gelöst, vor und läßt unter Eiskühlung 0.1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ zutropfen. Anschließend kocht man 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird das Produkt durch Fraktionierung i. Ölpumpenvak. gereinigt. Kenndaten s. Tab. S. 3206.

N-Fluorsulfonyl-N-methyl-amidophosphorsäure-dimethylamid-chlorid (7)

$\text{C}_3\text{H}_9\text{ClFN}_2\text{O}_3\text{PS}$ (238.6) Ber. C 15.10 H 3.80 Cl 14.86 F 7.96 N 11.74 P 12.98 S 13.43
Gef. C 15.2 H 3.8 Cl 14.7 F 7.7 N 11.7 P 12.9 S 13.5

$^{19}\text{F-NMR}$: $J_{\text{F-P}} = 4.4$, $J_{\text{F-H}} = 1.4$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{NCH}_3} = -3.6$, $\delta_{\text{N}(\text{CH}_3)_2} = -3.2$ ppm, $J_{\text{NCH}_3-\text{P}} = 9.0$, $J_{\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{P}} = 12.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta_{\text{P}} = -8.6$ ppm.

IR: ≈ 2960 m, 1480 m, 1440 sst, 1420 sst, 1320 sst, 1260 sst, 1215 sst, 1170 m, 1065 st, 1000 sst, 900 sst, 790 sst, 730 st, 670 st, 570 sst, 535 m, 510 m, 490 st, 420/cm m.

N-Fluorsulfonyl-N-äthyl-amidophosphorsäure-dimethylamid-chlorid (8)

$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ClFN}_2\text{O}_3\text{PS}$ (252.6) Ber. C 19.02 H 4.39 Cl 14.03 F 7.52 N 11.09 P 12.26 S 12.69
Gef. C 19.2 H 4.7 Cl 14.2 F 7.7 N 11.1 P 12.0 S 12.8

$^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = -56.6$ ppm, $J_{\text{F-P}} = 4.0$ Hz.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3(\text{CH}_2)} = -1.6$, $\delta_{\text{NCH}_3} = -3.0$, $\delta_{\text{CH}_2} = -4.0$ ppm, $J_{\text{HH}(\text{CH}_3-\text{CH}_2)} = 7.0$, $J_{\text{CH}_2-\text{P}} = 11.0$, $J_{\text{NCH}_3-\text{P}} = 12.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta_{\text{P}} = -10.4$ ppm.

IR: ≈ 2980 s, ≈ 2940 s, 1450 st, 1425 sst, 1385 s, 1320 st, 1260 st, 1210 sst, 1165 m, 1085 s, 1050 st, 1000 sst, 950 st, 920 sst, 780 sst, 730 st, 665 st, 575 sst, 515 s, 490 m, 460 s, 420/cm s.

[233/71]