

Edgar Niecke, Horst Thamm und Gerald Flaskerud

2.4.4.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)-amine und -hydrazine („Pentafluorocyclotriposphazoamine und -hydrazine“) ¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 14. Juni 1971)

$P_3N_3F_6$ reagiert mit Aminen wie $H_2NC_2H_5$, $HN(C_2H_5)_2$, $HN(n-C_3H_7)_2$ und $HN(n-C_4H_9)_2$ sowie Hydrazinen wie H_2NNH_2 , $H_2NN(CH_3)_2$ und H_2NNHCH_3 zu den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten **4–11** vom Typ $P_3N_3F_5N<$. Aus $P_3N_3F_5NHR$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$) und $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$ lassen sich die trimethylsilyl-substituierten Amine **12–15** gewinnen. Die 1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR- sowie die IR- und Massenspektren der Verbindungen **4–15** werden mitgeteilt. Ferner werden die IR- und Raman-Spektren von **1–5** im Bereich der Valenzschwingungen des $P_3N_3F_5N$ -Gerüsts angegeben und zugeordnet. Die ^{31}P -NMR-Daten (δ_{31P} und $^2J_{PP}$) von **1–15** werden kurz diskutiert.

2.4.4.6-Pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)-amines and hydrazines („Pentafluorocyclotriposphazo-amines and hydrazines“) ¹⁾

$P_3N_3F_6$ reacts with amines such as $H_2NC_2H_5$, $HN(C_2H_5)_2$, $HN(n-C_3H_7)_2$, and $HN(n-C_4H_9)_2$ as well as with hydrazines such as H_2NNH_2 , $H_2NN(CH_3)_2$ and H_2NNHCH_3 to give the corresponding monosubstituted products **4–11** of the type $P_3N_3F_5N<$. With $P_3N_3F_5NHR$ ($R = H, CH_3, C_2H_5$) and $(C_2H_5)_2NSi(CH_3)_3$ one obtains the trimethylsilyl-substituted amines **12–15**. 1H , ^{19}F , and ^{31}P n.m.r., i.r. and mass spectra of the compounds **4–15** are reported. In addition i.r. and Raman spectra for **1–5** in the range of the valence-vibration of the $P_3N_3F_5N$ skeleton are given and assigned. The ^{31}P n.m.r. data (δ_{31P} and $^2J_{PP}$) of **1–15** are briefly discussed.

Aminolysereaktionen des Hexachlorocyclotriposphazens sind in den vergangenen Jahren eingehend untersucht worden ²⁾; hingegen ist über entsprechende Umsetzungen des Fluorids noch recht wenig bekannt.

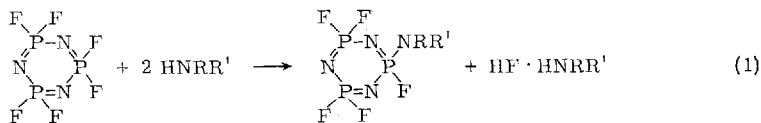
Kürzlich konnten wir zeigen, daß sich $P_3N_3F_6$ in Äther mit Ammoniak ³⁾ und Methylaminen ⁴⁾ unterhalb 0° in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Pentafluorocyclotriposphazo-Derivaten umsetzt.

¹⁾ VIII. Mitteil. über Fluorocyclophosphazene. — Als VII. Mitteil. soll gelten: H. W. Roesky, W. Grosse Böwing und E. Niecke, Chem. Ber. 104, 653 (1971).

²⁾ R. A. Shaw, Endeavour 101, 74 (1968); sowie dort zitierte Literatur.

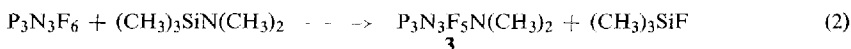
³⁾ H. W. Roesky und E. Niecke, Inorg. nucl. Chem. Letters 4, 463 (1968).

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



	R	R'
1	H	H
2	H	CH ₃
3	CH ₃	CH ₃

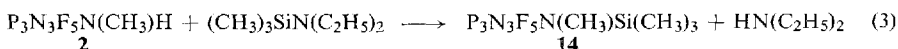
Die Dimethylaminoverbindung **3** konnte ebenfalls über die Si—N-Spaltung im (CH₃)₃SiN(CH₃)₂ gewonnen werden⁵⁾



Überträgt man die Aminolysereaktionen des Hexafluorocyclotriphosphazens (Gl. (1)) auf einige weitere Amine wie H₂NC₂H₅, HN(C₂H₅)₂, HN(n-C₃H₇)₂ und HN(n-C₄H₉)₂, so gelangt man in Abänderung der Reaktionsbedingungen zu den entsprechenden Monosubstitutionsprodukten **4**–**7**. Die im Gegensatz zur Synthese von **4** bzw. **1**–**3**^{3,4)} zu beobachtenden geringen Ausbeuten bei der Darstellung der Dialkylaminoderivate **5**–**7** sind auf die gleichzeitige Bildung hochviskoser Flüssigkeiten zurückzuführen. Wie eine Aufarbeitung des bei der Diäthylaminolyse anfallenden Materials zeigt, handelt es sich hierbei um Addukte der Form P₃N₃F₆·HNR₂⁶⁾.

Ebenfalls erfolgreich verläuft die Umsetzung der Hydrazine H₂NNH₂, H₂NN(CH₃)₂ bzw. H₂NNHCH₃ mit P₃N₃F₆, die gemäß Gl. (1) zu den Pentafluorocyclotriphosphazohydrazinen **8**, **9** bzw., wie aus ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden ersichtlich ist, zu den beiden Isomeren **10**, **11** führt.

Einen weiteren Zugang zu Fluorocyclophosphazenen dieses Verbindungstyps eröffnet die Umsetzung zwischen den NH-funktionellen Aminen **1**, **2** bzw. **4** und (CH₃)₃SiN(C₂H₅)₂. Entsprechend dem Reaktionsverhalten organischer Säureamide gegenüber Trimethylsilyldialkylaminen⁷⁾ beobachtet man bei den Phosphazenen in Gegenwart katalytischer Mengen an (NH₄)₂SO₄ oberhalb 100° eine Umaminierung und Bildung der trimethylsilyl-substituierten Pentafluorocyclophosphazoamine **12**–**15**, z. B.:



Die Amino-pentafluorocyclotriphosphazene **4**–**7** und **12**–**15** sowie die Dimethylhydrazinoverbindung **9** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die sich unter reduziertem Druck unzersetzt destillieren lassen. Die Hydrazinderivate **8**, **10** und **11** sind Festkörper. Mit Ausnahme der Phosphazene **6**, **7** und **9**, die zur Selbstzersetzung neigen, sind die beschriebenen Verbindungen unter einer inerten N₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur praktisch unbegrenzt haltbar.

⁵⁾ T. Chivers und N. L. Paddock, Chem. Commun. **1969**, 337; T. Chivers, R. T. Oakley und N. L. Paddock, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2324.

⁶⁾ E. Niecke, unveröffentlicht.

⁷⁾ J. Hills, V. Hagen, H. Hilmer und K. Rühlmann, Chem. Ber. **99**, 776 (1966).

Ausbeuten, Siedepunkte und Schmelzpunkte der dargestellten Pentafluorcyclotriphosphazene vom Typ $P_3N_3F_5N\langle$ sind in Tab. 1 aufgeführt.

Tab. 1. Dargestellte Fluorcyclotriphosphazene vom Typ $P_3N_3F_5N\langle$

Verbindung		% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)
$P_3N_3F_5NHC_2H_5$	(4)	77	35–37°/5
$P_3N_3F_5N(C_2H_5)_2$	(5)	8	50–51°/10
$P_3N_3F_5N(n-C_3H_7)_2$	(6)	8	40–42°/2
$P_3N_3F_5N(n-C_4H_9)_2$	(7)	11	53–55°/1
$P_3N_3F_5NHNH_2$	(8)	90	(71°)
$P_3N_3F_5NHN(CH_3)_2$	(9)	62	40–42°/1
$P_3N_3F_5NHNHCH_3$	(10)	69	95–98°/0.1
$P_3N_3F_5N(CH_3)NH_2$	(11)		(70–85°)
$P_3N_3F_5NHSi(CH_3)_3$	(12)	79	74–76°/8
$P_3N_3F_5N[Si(CH_3)_3]_2$	(13)	31	70–72°/3
$P_3N_3F_5N(CH_3)Si(CH_3)_3$	(14)	65	98–100°/50
$P_3N_3F_5N(C_2H_5)Si(CH_3)_3$	(15)	59	95–96°/30

Die Kernresonanzspektren der vorliegenden Verbindungsklasse mit der Struktureinheit $P_3N_3F_5N\langle$ sind recht komplex. Im ^{19}F -Teil beobachtet man zwei „Dubletts“ im Intensitätsverhältnis 4 : 1 und mit einer Aufspaltung von 870–920 Hz ($^1J_{PF(\equiv PF_2)}$ bzw. $^1J_{PF(\equiv PFN\langle)}$). Während die Lage von $\delta_{^{19}F(\equiv PF_2)}$ erwartungsgemäß nur wenig durch den Substituenten beeinflusst wird, überstreicht $\delta_{^{19}F(\equiv PFN\langle)}$ einen relativ breiten Bereich von 38.5 (13) bis 70.5 (9) ppm. Der ^{31}P -Teil zeigt infolge der Überlagerung des PF-„Dubletts“ und der PF₂-„Tripletts“ im Abstand von 900 Hz drei sich über einen Bereich von 300–400 Hz erstreckende Multipletts mit den relativen Intensitäten 2 : 3 : 1. Zur Ermittlung von $^2J_{PP(F_2PNPFN\langle)}$ und $\delta_{^{31}P}$ wurden die ^{19}F -Absorptionen rauschenkoppelt, wodurch sich der ^{31}P -Teil zu einem einfachen Spektrum mit AB_2X_n -Struktur (A, B = Ringphosphoratome, X_n = Protonen, $n = 0–6$) vereinfacht. Die auf diese Weise zugänglichen Daten sind in Tab. 2 aufgeführt. Der Betrag der P-P-Wechselwirkung, der bei den amino- bzw. hydrazino-substituierten Pentafluorcyclotriphosphazenen in einem engen Bereich anzutreffen ist, wird, wie ein Vergleich mit $^2J_{PP}$ -Werten in verschiedenen substituierten Pentafluorcyclotriphosphazenen zeigt, im wesentlichen durch den Kontakt-Term bestimmt⁸⁾. Die Absorptionen von $\delta_{^{31}P(\equiv PF_2)}$ werden in der Nachbarschaft von $P_3N_3F_6$ (–9.1 ppm⁹⁾), die von $\delta_{^{31}P(\equiv PFN\langle)}$ bei niederen Feldstärken um –20 ppm beobachtet; eine Folge einer endocyclischen σ - und π -Bindungsschwächung des P-Atoms in einem $\equiv PFN\langle$ - gegenüber einem $\equiv PF_2$ -Zentrum⁸⁾.

Aus Tab. 3 gehen die Grundschwingungen des $P_3N_3F_5N$ -Gerüsts der Phosphazene 1–5 im Bereich von 700–1300/cm hervor.

⁸⁾ E. Niecke und H. Thamm, in Vorbereitung.

⁹⁾ Vermessen als 70proz. Lösung in C_6H_6 , unter Protonenstabilisierung.

Tab. 2. Kopplungskonstanten ${}^2J_{\text{PP}}$ und chemische Verschiebungen $\delta_{31\text{P}}$ der Pentafluor-cyclotriphosphazene vom Typ $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}\langle$

Verbindung		${}^2J_{\text{PP}}$ (Hz) ($\text{F}_2\text{PNPFN}\langle$)	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm) ($=\text{PF}_2$)	$\delta_{31\text{P}}$ (ppm) ($=\text{PFN}\langle$)
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$	(1)	114	-8.6	-22.9
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHCH}_3$	(2)	112	-8.8	-22.8
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	(3)	111	-8.7	-22.7
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$	(4)	112	-8.6	-22.8
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(5)	112	-8.2	-22.5
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	(6)	114	-8.3	-22.3
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	(7)	115	-8.4	-22.1
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHNH}_2$	(8)	111	-9.6	-20.8
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHN}(\text{CH}_3)_2$	(9)	112	-10.9	-17.0
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHNHCH}_3$	(10)	111	-9.8	-19/-20
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	(11)	111	-9.8	-19/-20
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$	(12)	110	-8.1	-23.5
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	(13)	109	-7.7	-24.0
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(14)	111	-8.2	-23.4
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	(15)	111	-8.0	-23.5

Die Ringpulsationsschwingung ($\nu_{\text{ts}}(\text{PNP})$) wird in den gemischten Chlor-brom- und Chlor-fluor-triphosphazenen mit 740–785/cm angegeben^{10,11}. In den Pentafluorcyclotriphosphazenen **1**, **2** und **4** beobachtet man eine sehr starke polarisierte Bande um 735/cm, die entsprechende IR-Absorption ist erwartungsgemäß nur von schwacher Intensität (Quasi- D_{3h} -Symmetrie des $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}$ -Gerüsts). Infolge Kopplung von $\nu_{\text{ts}}(\text{PNP})$ mit $\nu(\text{P}-\text{N})$ zeigen die Schwingungsspektren der Dialkylaminoverbindungen **3** und **5** in diesem Bereich zwei starke, polarisierte Raman-Linien und zwei starke IR-Absorptionen. Bei der Zuordnung der beiden Valenzschwingungen in **3** und **5** wurde angenommen, daß $\nu_{\text{ts}}(\text{PNP})$ im Raman- und $\nu(\text{P}-\text{N})$ im IR-Spektrum eine höhere Intensität aufweist.

Die P-N-Valenzschwingung in der Gruppierung $\text{P}-\text{N}\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix}$ und $\text{P}-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix}$ sollte als mittelstarke IR-Absorption in einem Bereich von 650–850/cm anzutreffen sein¹². In den Dialkylaminoverbindungen **3** und **5** wird $\nu(\text{P}-\text{N})$ um 755 bzw. 700/cm beobachtet. Stellt man hierbei die durch Kopplung mit $\nu_{\text{ts}}(\text{PNP})$ resultierende Frequenzverschiebung in Rechnung, so fällt $\nu(\text{P}-\text{N})$ mit 720–740/cm in einen Bereich, der nur wenig über dem der dialkylamino-substituierten Chlor- bzw. Bromtriphosphazene liegt¹³. Die Monoalkylverbindungen **2** und **4** zeigen $\nu(\text{P}-\text{N})$ bei 820/cm. Die Bindungsverstärkung gegenüber **3** und **5** kann als Folge einer $\text{NH}\cdots\text{F}$ -Brückenbildung verstanden werden, wodurch das freie Elektronenpaar am Aminstickstoff

¹⁰ G. E. Coxon und D. B. Sowerby, Inorg. chim. Acta [Padova] **1967**, 381.

¹¹ J. Emsley, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 109.

¹² M. Grayson und E. J. Griffith in Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 6, Kap. 3, D. E. C. Corbridge: The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds, S. 286, Interscience Publishers, New York 1969.

¹³ R. Stahlberg und E. Steger, J. inorg. nucl. Chem. **28**, 684 (1966).

Tab. 3. Valenzschwingungen des P₃N₃F₅N-Gerüstes der Pentafluorocyclootriphosphazene **1** - **5a**

Zuordnung	P ₃ N ₃ F ₅ NH ₂ (fl.) ^{b)}		P ₃ N ₃ F ₅ NHCH ₃ (fl.)		P ₃ N ₃ F ₅ N(CH ₃) ₂ (fl.)		P ₃ N ₃ F ₅ NHC ₂ H ₅ (fl.)		P ₃ N ₃ F ₅ N(C ₂ H ₅) ₂ (fl.)	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\nu_{as}(\text{PNP})$	733 (s)	735 p (sst)	732 (s)	732 p (sst)	716 (mst)	715 p (sst)	732 (s)	734 p (sst)	742 (st)	744 p (sst)
$\nu(\text{P}-\text{N})$	1027 (b, m)	1025 ? (b, s)	817 (st)	818 p (s)	757 (st)	758 p (st)	818 (st)	698 (st)	698 (st)	699 p (st)
$\nu_{as}(\text{PNP})$		≈ 825 ? (b, s)		830 dp (s)		831 dp (s)		≈ 820 ? (b, s)		828 dp (s)
$\nu_{as}(\text{PF}_2)$ i. P.		833 (b, st)		837 (b, st)		838 (b, sst)		837 (b, st)		834 (b, st)
		≈ 855 (Sch)		≈ 845 ? (Sch)		852 p (s)		878 (mst)		880 p (ms)
$\nu_{as}(\text{PF}_2)$ a. P.		≈ 850 ? (b, s)		896 (mst)		≈ 865 (Sch)		845 dp (s)		≈ 855 (Sch)
$\nu_{as}(\text{PF}_2)$ a. P.		≈ 920 (Sch)		≈ 920 ? (s)		≈ 865 (Sch)		930 dp (s)		925 dp (b)
$\nu_{as}(\text{PF}_2)$ i. P.		934 (b, st)		938 (b, st)		939 (b, st)		936 (b, st)		938 (b, st)
$\nu(\text{P}-\text{F})$		≈ 945 ? (s)		956 p (s)		≈ 940 p (s)		≈ 940 ? (Sch)		≈ 945 p (Sch)
$\nu_{as}(\text{PNP})$		1194 (s)		1197 (s)		1215 (s)		1194 (s)		≈ 1210 (Sch)
		1262 (sst)		1263 (b, sst)		1269 (b, sst)		1263 (b, sst)		1262 (b, sst)
		1282 (sst)		≈ 1280 ? (b, s)		1278 ? (b, s)		1282 ? (b, s)		≈ 1280 ? (b, s)

a) Ferner sind im Bereich von 700–1300/cm folgende Absorptionen zu beobachten:
 P₃N₃F₅NHCH₃ 1112 (st), 1110 ? (s); 1068 (m), 1006 dp (s); 983 (ms), 984 dp (s).
 P₃N₃F₅N(CH₃)₂ 1180 (Sch), 1178 dp (ms); 1170 (m); 1155 (Sch), 1152 p (s); 1110 (s), 1110 dp (s); 1071 (m), 1072 dp (s); 1024 (mst), 1022 dp (s); 1003 (mst); 992 p (st); 986 (m), 984 ? (s).
 P₃N₃F₅NHC₂H₅ 1114 (st), 1116 dp (s); 1082 (m), 1083 p (ms); 1030 (Sch), 1030 ? (s); 1008 (m), 1010 ? (s); 980 (ms), 982 ? (s); 778 (mst), 780 dp (s).
 P₃N₃F₅N(C₂H₅)₂ 1215 (st); 1162 (mst); 1097 (m), 1100 ? (Sch); 1078 (Sch), 1081 p (m); 1064 (m); 1043 (st), 1045 p (s); 1003 (mst), 1005 dp (s); 982 (m), 980 p ? (s); 970 (s); 789 (mst), 788 dp (s).

b) Gesättigte Lösung in CH₃CN bzw. CCl₄.

mit einem d-Elektronenzustand des Phosphors π -bindend wird. Im Bereich der NH-Valenzschwingungen beobachtet man Absorptionen um 3340 und 3430/cm. Während erstere aufgrund ihrer Kontur ($\Delta\nu_{1/2} \approx 150/\text{cm}$) und hohen Intensität eine Wasserstoffbrücke anzeigt, ordnen wir die schwächere, relativ scharfe Bande einer geringen Anzahl Moleküle ohne Wasserstoffbrücke zu. In der Aminoverbindung **1** wird die $\text{NH} \cdots \text{F}$ -Brückenschwingung bei 3300/cm beobachtet, während die Bande bei 1025/cm wahrscheinlich $\nu(\text{P}-\text{N})$ angehört. Vergleichbar hohe P-N-Frequenzen, die auf einen erheblichen Doppelbindungsanteil der P-N-Bindung schließen lassen¹⁴⁾, zeigen die Amidophosphoryl- bzw. Amidothiophosphoryldihalogenide mit $\nu(\text{P}-\text{N})$ von 964–1035¹⁵⁾ bzw. 940–1000/cm¹⁶⁾.

Die beiden antisymmetrischen Ringvalenzschwingungen sind aufgrund ihrer hohen Intensität im IR-Spektrum bei 835 und 1260/cm leicht zu identifizieren. Im Gegensatz zum $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ sind sie infolge der Symmetrierniedrigung von D_{3h} nach C aufgespalten, wie an den schwachen, depolarisierten Raman-Linien um 830 und 1280/cm zu erkennen ist. Bei der in Lösung vermessenen Verbindung **1** ist die Aufspaltung auch im IR-Spektrum zu sehen.

Von den fünf geforderten PF-Valenzschwingungen ν_{as} , $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ in Phase bzw. außer Phase und $\nu(\text{PF})$ wird $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ i. P. im $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ und $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{Cl}$ mit 740/cm angegeben^{11,17,18)}. Bei den Phosphazenen **1**, **2** und **4** beobachtet man in diesem Bereich nur eine Absorption. Da $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ bei einer Reihe von Phosphorylverbindungen nur als schwache Raman-Linie oberhalb 850/cm anzutreffen ist¹⁹⁾ und im Bis(phosphoryldifluorid)-methylamin die niedrigste PF-Frequenz im IR-Spektrum mit 877/cm angegeben wird²⁰⁾ (das Raman-Spektrum dieser Verbindung ist im Bereich von 665–875/cm leer²¹⁾), sollte $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ i. P. in den Phosphazenen ebenfalls im Erwartungsbereich von $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ a. P. zu suchen sein ($\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{Cl}$: 880/cm¹¹⁾). Während die IR-Spektren der Verbindungen **1**–**5** infolge der starken und breiten Absorption von $\nu_{\text{as}}(\text{PNP})$ um 835/cm keine Aussagen über $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ i. P. bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{PF}_2)$ a. P. zulassen, zeigen die Raman-Spektren von **2**–**4** zwei Linien mit unterschiedlicher Polarisierung. In **1** und **5** ist nur eine breite Linie um 850/cm zu beobachten, die auf eine zufällige Entartung dieser beiden Schwingungen hinweist. Die beiden asymmetrischen PF_2 -Valenzschwingungen sind an einer schwachen, depolarisierten Raman-Linie um 930/cm ($\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$ a. P.), sowie einer starken IR-Absorptionsbande um 935/cm ($\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$ i. P.) zu erkennen. $\nu(\text{PF})$ wird im $\text{P}_3\text{N}_3\text{FCl}_5$ mit 949/cm angegeben¹¹⁾. In den betrachteten Pentafluorosphosphazenen tritt eine schwache, polarisierte Raman-Linie um 950/cm auf, die wir ebenfalls dieser Grundschiwingung zuordnen. Im IR-Spektrum wird die entsprechende Absorption infolge der Nachbarschaft von $\nu_{\text{as}}(\text{PF}_2)$ a. P. nicht mehr aufgelöst.

14) Eine Kristallstrukturanalyse von $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ ist in Arbeit.

15) H. W. Roesky und E. Niecke, Z. Naturforsch. **24b**, 1101 (1969).

16) H. W. Roesky, Chem. Ber. **101**, 3679 (1968).

17) E. Steger und R. Stahlberg, Z. Naturforsch. **17b**, 780 (1962).

18) A. C. Chapman und N. L. Paddock, J. chem. Soc. [London] **A** **1962**, 635.

19) A. Müller, B. Krebs, E. Niecke und A. Ruoff, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71**, 571 (1967).

20) T. L. Charlton und R. G. Cavell, Inorg. Chem. **9**, 379 (1970).

21) E. Niecke, unveröffentlicht.

Die symmetrische trigonale Ringvalenzschwingung, inaktiv in Molekülen mit D_{3h} -Symmetrie, wird in den gemischt substituierten Chlor-fluorocyclotriphosphazenen mit 1159–1202/cm angegeben¹¹⁾. Die im IR-Spektrum zu beobachtenden schwachen Absorptionen um 1200/cm gehören möglicherweise dieser Grundschiwingung an.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. O. Glemser, danken wir für seine großzügige Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche wurden überwiegend unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden in flüssiger Phase kapillar zwischen KBr-Platten bzw. fest als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden an einem Coderg Gerät mit Helium/Neon-Laser-Anregung vermessen. Für die Massenspektren stand ein Atlas CH-4 Gerät, für die 1H - und ^{19}F -NMR-Messungen ein Varian A 56–60 Spektrometer zur Verfügung (als externer Standard diente TMS für δ_{1H} bzw. $CFCl_3$ für δ_{19F}). Die ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Bruker-HX-8 Kerninduktionsspektrometer vorgenommen. Zur ^{19}F -Breitbandentkopplung diente eine BSV-2 Einheit von Bruker. Zur Untersuchung gelangten 70proz. Lösungen in CH_3CN (**1**, **8**, **10**, **11**) bzw. in C_6H_{12} (**2–7**, **9**, **12–15**) (Stabilisierung auf 1H in CH_3CN bzw. C_6H_{12}). Die gegen CH_3CN bzw. C_6H_{12} zunächst erhaltenen chemischen Verschiebungen werden nach der Beziehung $\delta_{H_3PO_4} = \delta_{CH_3CN(C_6H_{12})} + 4.0 (+4.2)$ ppm auf den üblichen Standard H_3PO_4 umgerechnet.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-amino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazamid“, **1**) und 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-methylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-methylamin“, **2**) wurden nach Literaturangaben dargestellt^{3,4)}.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-äthylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-äthylamin“, **4**): In einem 250-ccm-Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler und Einleitungsrohr werden 25 g $P_3N_3F_6$ (0.1 Mol) in 100 ccm Äther gelöst. Unter Rühren leitet man langsam 9 g $C_2H_5NH_2$ (0.2 Mol) in die Lösung. Anschließend rührt man noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur und filtriert dann vom entstandenen Aminhydrofluorid ab. Der Äther wird vom Filtrat weitgehend abgesaugt und die verbleibende Lösung i. Vak. fraktioniert destilliert. Sdp.₅ 35–37°, Ausb. 21 g (77%).

$C_2H_6F_5N_4P_3$ (273.9) Ber. C 8.77 H 2.19 F 34.66 N 20.44 P 33.92

Gef. C 8.68 H 2.26 F 34.2 N 20.3 P 33.9

Massenspektrum: m/e 275 $P_3N_3F_5NH_2C_2H_5$ (1.8%), 274 $P_3N_3F_5NHC_2H_5$ (18%), 273 $P_3N_3F_5NC_2H_5$ (5.3%), 260 $P_3N_3F_5NHCH_3$ (2.7%), 259 $P_3N_3F_5NCH_3$ (100%), 255 $P_3N_3F_4NHC_2H_5$ (2.7%), 246 $P_3N_3F_5NH_2$ (10%), 232 $P_3N_3F_5H_2$ (7.1%), 231 $P_3N_3F_5H$ (10%), 230 $P_3N_3F_5$ (72%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2970 m, ≈ 2930 Sch, ≈ 2920 Sch, ≈ 2880 ms, ≈ 2000 s, 1470 Sch, 1463 m, 1450 ms, 1383 mst, 1365 mst, 1347 m, 1264 b sst, 1215 st, 1162 mst, 1097 m, 1078 Sch, 1064 m, 1043 st, 1003 mst, 982 m, 970 s, 937 b st, 855 Sch, 834 st, 789 mst, 743 st, 698 st, 560 s, 512 st, 493 ms, 462 st, 430/cm s.

1H -NMR: δ_{CH_3} –1.34, δ_{CH_2} –3.17, δ_{NH} –3.75 ppm; $^3J_{HP}$ 13.5, $^3J_{HH}$ 7.0 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN)}$ 54 ppm; $J_{PF}(=PF_2)$ 870, $J_{PF}(=PFN)$ 910 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-diäthylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-diäthylamin“, **5**): In einem 100-ccm-Zweihalskolben, versehen mit Rückflußkühler

und Tropftrichter, versetzt man eine Lösung von 25 g $P_3N_3F_6$ (0.1 Mol) in 60 ccm n-Hexan unter Rühren mit 14.5 g $(C_2H_5)_2NH$ (0.2 Mol). Die Reaktionsmischung wird anschließend 36 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung gemäß 4 liefert 2.5 g (8%) 5 mit Sdp. 10 50–51°.

$C_4H_{10}F_5N_4P_3$ (301.9) Ber. C 15.91 H 3.31 F 31.45 N 18.54 P 30.77
Gef. C 16.1 H 3.45 F 30.9 N 18.8 P 30.7

Massenspektrum: m/e 302 $P_3N_3F_5N(C_2H_5)_2$ (13%), 287 $P_3N_3F_5N(C_2H_5)CH_2$ (100%), 283 $P_3N_3F_4N(C_2H_5)_2$ (1.5%), 273 $P_3N_3F_5NC_2H_5$ (9.8%), 259 $P_3N_3F_5NCH_3$ (69%), 230 $P_3N_3F_5$ (41.5%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 3420 m, ≈ 3330 m, ≈ 2985 m, ≈ 2940 Sch, 2890 ms, ≈ 2000 s, 1470 s, 1450 ms, 1408 m, 1380 Sch, 1351 ms, 1263 b sst, 1114 st, 1082 m, 1030 Sch, 1008 m, 980 ms, 936 b st, 878 mst, 837 st, 818 mst, 778 mst, 733 s, 580 ms, 510 mst, 480 m, 462 st, 440/cm m.

1H -NMR: δ_{CH_3} -1.17, δ_{CH_2} -3.21 ppm; $^3J_{HP}$ 14.1, $^3J_{HH}$ 7.0, $^4J_{HF}$ 1.6 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN\angle)}$ 55.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(=PFN\angle)}$ 920 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-di-n-propylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclo-tri-phosphazo-di-n-propylamin“, 6) und 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-di-n-butylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclo-tri-phosphazo-di-n-butylamin“, 7) werden entsprechend 5 hergestellt.

Für 6 erhält man Sdp.₂ 40–42°, Ausb. 2.5 g (8%).

$C_6H_{14}F_5N_4P_3$ (329.9) Ber. C 21.84 H 4.24 F 28.77 N 16.97 P 28.16
Gef. C 21.7 H 4.18 F 29.1 N 16.5 P 28.1

Massenspektrum: m/e 330 $P_3N_3F_5N(C_3H_7)_2$ (9.3%), 301 $P_3N_3F_5N(C_3H_7)CH_2$ (100%), 287 $P_3N_3F_5NC_3H_7$ (4.6%), 273 $P_3N_3F_5NC_2H_5$ (3.3%), 230 $P_3N_3F_5$ (19%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2970 m, ≈ 2950 Sch, ≈ 2880 ms, 1468 m, 1462 m, 1388 m, 1365 Sch, 1262 b sst, 1200 m, 1159 m, 1098 ms, 1056 mst, 1030 ms, 1022 s, 1006 m, 981 m, 936 b st, 896 m, 876 Sch, 837 st, 797 m, 779 m, 746 m, 713 s, 683/cm s.

1H -NMR: δ_{CH_3} -0.94, $\delta_{\beta CH_2}$ -1.63, $\delta_{\alpha CH_2}$ -3.13 ppm; $^3J_{HP}$ 13.2, $^3J_{HH(CH_2CH_2)}$ 6.5, $^3J_{HH(CH_3CH_2)}$ 6.8 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN\angle)}$ 56 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(=PFN\angle)}$ 910 Hz.

Für 7 erhält man Sdp._{1.0} 53–55°, Ausb. 3.1 g (11%).

$C_8H_{18}F_5N_4P_3$ (357.9) Ber. C 26.84 H 5.02 F 26.52 N 15.64 P 25.95
Gef. C 26.9 H 5.17 F 26.3 N 15.6 P 26.2

Massenspektrum: m/e 358 $P_3N_3F_5N(C_4H_9)_2$ (8.9%), 315 $P_3N_3F_5N(C_4H_9)CH_2$ (92%), 301 $P_3N_3F_5NC_4H_9$ (1.0%), 287 $P_3N_3F_5NC_3H_7$ (1.2%), 273 $P_3N_3F_5NC_2H_5$ (100%), 259 $P_3N_3F_5NCH_3$ (37.5%), 230 $P_3N_3F_5$ (17%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2980 mst, ≈ 2940 m, ≈ 2870 m, ≈ 2800 m, 1468 m, 1457 m, 1445 Sch, 1438 Sch, 1430 Sch, 1377 m, 1369 Sch, 1362 Sch, 1262 b sst, 1239 m, 1184 m, 1156 m, 1130 m, 1048 m, 1098 m, 1058 mst, 1020 m, 980 ms, 935 b st, 884 m, 841 st, 774 m, 764 m, 739 m, 711 s, 686/cm s.

1H -NMR: δ_{CH_3} -1.0, $\delta_{\gamma CH_2}$ -1.45, $\delta_{\beta CH_2}$ -2.61, $\delta_{\alpha CH_2}$ -3.15 ppm; $^3J_{HP}$ 13.0, $^3J_{HH(\alpha CH_2\beta CH_2)}$ 6.5, $^3J_{HH(\beta CH_2\gamma CH_2)}$, $^3J_{HH(CH_3CH_2)}$ 6.5–7 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70, $\delta_{(=PFN\angle)}$ 55 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(PFN\angle)}$ 910 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-hydrazino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-hydrazin“, **8**): Zu 0.1 Mol $P_3N_3F_6$, gelöst in 100 ccm Äther, läßt man unter Eiskühlung und Rühren langsam die doppelt molare Menge an H_2NNH_2 zutropfen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Festkörper, der zur Abtrennung vom entstandenen Hydrofluorid mit Äther im Soxhlet extrahiert wird. Man entfernt den Äther und reinigt die zurückbleibende Festsubstanz durch Sublimation bei 40–45°/0.1 Torr. Ausb. 23.5 g (90%), Schmp. 71°.

$H_3F_5N_5P_3$ (260.9) Ber. H 1.15 F 36.39 N 26.83 P 35.61

Gef. H 1.16 F 36.0 N 26.8 P 35.6

Massenspektrum: m/e 261 $P_3N_3F_5NHNH_2$ (100%), 246 $P_3N_3F_5NH_2$ (1.8%), 242 $P_3N_3F_4NHNH_2$ (2.5%), 232 $P_3N_3F_5H_2$ (34%), 231 $P_3N_3F_5H$ (64.5%), 230 $P_3N_3F_5$ (28.5%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 3365 m, ≈ 3310 Sch, ≈ 3190 b m, ≈ 2915 s, ≈ 2845 s, 1625 m, 1430 m, 1265 b sst, 1193 m, 1170 s, 1020 s, 995 m, 970 m, 940 b st, 920 m, 895 m, 835 st, 812 st, 730 s, 575 s, 509 st, 476 m, 461 st, 446 m, 422/cm m.

1H -NMR: δ_{NH_2} -3.7, δ_{NH} -5.6 ppm; $^2J_{HP}$ 35 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70, $\delta_{(=PFN_2)}$ 70 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(=PFN_2)}$ 900 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(2.2-dimethyl-hydrazino)-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-(2.2-dimethyl-hydrazin)“, **9**): Die Versuchsdurchführung entspricht der Darstellung von **8**. Nach dem Absaugen des Äthers verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die unter reduziertem Druck fraktioniert destilliert wird. 25 g $P_3N_3F_6$ (0.1 Mol) ergeben 18 g (62%) **9** mit Sdp._{1.0} 40–42°.

$C_2H_7F_5N_5P_3$ (288.9) Ber. C 8.31 H 2.42 F 33.21 N 24.23 P 32.16

Gef. C 8.1 H 2.4 F 33.0 N 24.5 P 32.4

Massenspektrum: m/e 289 $P_3N_3F_5NHN(CH_3)_2$ (17%), 274 $P_3N_3F_5NHNCH_3$ (9.1%), 259 $P_3N_3F_5NHN$ (61%), 247 $P_3N_3F_5NH_3$ (57%), 246 $P_3N_3F_5NH_2$ (18%), 232 $P_3N_3F_5H_2$ (11.5%), 231 $P_3N_3F_5H$ (13%), 230 $P_3N_3F_5$ (100%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 3250 b m, ≈ 2995 s, ≈ 2965 m, ≈ 2900 s, ≈ 2865 m, ≈ 2830 m, ≈ 2785 s, 1460 m, 1458 Sch, 1435 s, 1380 m, 1265 b sst, 1195 m, 1160 ms, 1130 s, 1075 m, 1010 m, 988 ms, 935 b st, 855 Sch, 829 b sst, 815 st, 732 m, 583 m, 562 m, 509 mst, 478 m, 461 mst, 446/cm m.

1H -NMR: δ_{CH_3} -2.60, δ_{NH} -5.28 ppm; $^2J_{HP}$ 41 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 71, $\delta_{(=PFN_2)}$ 70.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(=PFN_2)}$ 900 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(2-methyl-hydrazino)-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-(2-methyl-hydrazin)“, **10**) und 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(1-methyl-hydrazino)-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-(1-methyl-hydrazin)“, **11**): Entsprechend der Vorschrift von **8** werden 0.1 Mol $P_3N_3F_6$ und 0.2 Mol H_2NNHCH_3 zur Umsetzung gebracht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine farblose, nicht sublimierbare Festsubstanz zurück. Eine Vakuumdestillation liefert 19 g (69%) der Monomethylhydrazinverbindungen **10** und **11** mit Sdp._{0.1} 95–98° und Schmp. 70–85°. Eine Auftrennung der Isomeren verlief erfolglos.

$CH_5F_5N_5P_3$ (274.9) Ber. C 4.36 H 1.81 F 34.54 N 25.46 P 33.80

Gef. C 4.28 H 1.94 F 34.3 N 25.6 P 33.6

Massenspektrum: (rel. Intensitäten werden nicht angegeben, da ein Isomerengemisch vorliegt) m/e 275 $P_3N_3F_5N_2H_2CH_3$, 274 $P_3N_3F_5N_2HCH_3$, 273 $P_3N_3F_5N_2CH_3$, 260

$P_3N_3F_5N_2H_2$, 259 $P_3N_3F_5N_2H$, 258 $P_3N_3F_5N_2$, 256 $P_3N_3F_4N_2H_2CH_3$, 247 $P_3N_3F_5NH_3$, 246 $P_3N_3F_5NH_2$, 245 $P_3N_3F_5NH$, 244 $P_3N_3F_5N$, 232 $P_3N_3F_5H_2$, 231 $P_3N_3F_5H$, 230 $P_3N_3F_5$ sowie weitere Bruchstücke.

IR-Spektrum von **10** und **11** wird nicht angegeben.

1H -NMR: **10**: δ_{CH_3} -2.62 , $\delta_{\beta NH}$ -3.9 , $\delta_{\alpha NH}$ -5.75 ppm; $^2J_{HP}$ 39 Hz.

11: δ_{CH_3} -2.95 , δ_{NH_2} -3.9 ppm; $^3J_{HP}$ 11.4 Hz.

^{19}F -NMR (**10**, **11**): $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN\zeta)}$ 70.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 870, $J_{PF(=PFN\zeta)}$ 900 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-trimethylsilylamino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-trimethylsilylamin“, **12**): Als Reaktionsgefäß dient ein 100-ccm-Kolben mit aufgesetzter Füllkörperkolonne und Destille. 25 g $P_3N_3F_5NH_2$ (0.1 Mol), 17.5 g $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ (0.12 Mol) und 1 g $(NH_4)_2SO_4$ werden mittels eines Ölbadens innerhalb von einer Stde. auf 105° gebracht. Bei etwa 100° (Ölbadtemp.) setzt die Reaktion ein und das entstehende Diäthylamin destilliert aus dem Reaktionsgemisch. Nach etwa 4 Stdn. ist die Umsetzung praktisch beendet und die verbleibende Flüssigkeit wird über eine 15-cm-Füllkörperkolonne unter reduziertem Druck destilliert. Man gewinnt auf diese Weise 25 g (79%) **12** mit Sdp.-g 74–76°.

$C_8H_{10}F_5N_4P_3Si$ (318.0) Ber. C 11.33 H 3.14 F 29.86 N 17.61 P 29.21

Gef. C 11.7 H 3.33 F 29.6 N 17.4 P 29.0

Massenspektrum: m/e 318 $P_3N_3F_5NHSi(CH_3)_3$ (3.1%), 305, 304, 303 $P_3N_3F_5NH$ ^{28,29,30}Si-(CH_3)₂ (3.5%, 4.5%, 100%), 299 $P_3N_3F_4NHSi(CH_3)_3$ (1.0%), 287 $P_3N_3F_5NSiCH_3$ (4.4%), 283 $P_3N_3F_4NSi(CH_3)_2$ (20%), 230 $P_3N_3F_5$ (100%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 3390 m, ≈ 3260 b m, ≈ 2960 m, ≈ 2900 s, 1410 s, 1260 b sst, 1192 m, 1105 m, 1046 mst, 1035 Sch, 1002 mst, 985 m, 940 b st, 870 Sch, 845 b sst, 830 st, 770 m, 760 m, 695 m, 615 m, 593 m, 517 mst, 490 Sch, 475 Sch, 464 st, 420/cm m.

1H -NMR: δ_{CH_3} -0.32 , δ_{NH} -4.0 ppm.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70, $\delta_{(=PFN\zeta)}$ 45.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 880, $J_{PF(=PFN\zeta)}$ 910 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-bis(trimethylsilyl)-amino-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-bis(trimethylsilyl)-amin“, **13**) entsteht als Nebenprodukt von **12** in einer Ausb. von 5 g (13%), Sdp.₃ 70–72°. Die Ausbeute an **13** hängt von der Menge des eingesetzten Silylamins ab. So ergeben 0.1 Mol $P_3N_3F_5NH_2$ und 0.3 Mol $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ 12 g (31%) **13**.

$C_8H_{18}F_5N_4P_3Si_2$ (390.1) Ber. C 18.47 H 4.61 F 24.34 N 14.35 P 23.81

Gef. C 18.5 H 4.84 F 24.4 N 14.3 P 23.6

Massenspektrum: m/e 390 $P_3N_3F_5N[Si(CH_3)_3]_2$ (1.0%), 377, 376, 375 $P_3N_3F_5NSi_2(CH_3)_5$ (6.5%, 15%, 100%), 371 $P_3N_3F_4N[Si(CH_3)_3]_2$ (1.1%), 360 $P_3N_3F_5NSi_2(CH_3)_4$ (1.5%), 283 $P_3N_3F_4NSi(CH_3)_2$ (10%), 230 $P_3N_3F_5$ (3.5%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2990 s, ≈ 2960 m, ≈ 2900 s, ≈ 2000 s, 1260 b sst, 1190 m, 1050 st, 1035 Sch, 1002 mst, 980 m, 941 b st, 867 st, 850 st, 830 st, 771 m, 737 m, 685 m, 627 s, 613 m, 592 mst, 523 mst, 516 mst, 490 mst, 475 Sch, 463/cm st.

1H -NMR: δ_{CH_3} -0.43 und -0.45 ppm (zwei Signale infolge beschränkter Rotation der exocyclischen P–N-Bindung bei Raumtemperatur).

^{19}F -NMR: $\delta_{FA(=PFAFB)}$ 68, $\delta_{FB(=PFAFB)}$ 70, $\delta_{(=PFN\zeta)}$ 38.5 ppm; $J_{PFA(=PFAFB)}$, $J_{PFB(=PFAFB)}$ 880, $J_{PF(=PFN\zeta)}$ 910 Hz.

2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(trimethylsilyl-methyl-amino)-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-trimethylsilylmethylamin“, **14**) und 2.4.4.6.6-Pentafluor-2-(trimethyl-

silyl-äthyl-amino) - 1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)in („Pentafluorocyclotriphosphazo-trimethylsilyläthylamin“, **15**) werden entsprechend **12** dargestellt.

Für **14** ergeben sich Sdp.₅₀ 98–100°, Ausb. 21.5 g (65%).

$C_4H_{12}F_5N_4P_3Si$ (332.0) Ber. C 14.47 H 3.61 F 28.60 N 16.86 P 27.98
Gef. C 14.7 H 3.76 F 28.8 N 16.95 P 27.9

Massenspektrum: m/e 332 $P_3N_3F_5N(CH_3)Si(CH_3)_3$ (4.8%), 319, 318, 317 $P_3N_3F_5N(CH_3)-^{28,29,30}Si(CH_3)_2$ (3.2%, 4.5%, 100%), 303 $P_3N_3F_5NHSi(CH_3)_2$ (1.9%), 287 $P_3N_3F_5NSiCH_3$ (1.8%), 230 $P_3N_3F_5$ (4.2%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2955 m, ≈ 2900 s, ≈ 2835 s, ≈ 2320 m, ≈ 2010 s, 1435 ms, 1260 b sst, 1215 mst, 1081 st, 1004 m, 984 m, 963 m, 934 b st, 915 Sch, 847 sst, 830 st, 760 m, 737 mst, 690 m, 676 m, 610 mst, 529 m, 505 st, 462 st, 448 m, 405/cm m.

1H -NMR: δ_{SiCH_3} -0.28 , δ_{NCH_3} -2.77 ppm; $^3J_{HP}$ 15.7, $^4J_{HF}$ 1.1 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN\zeta)}$ 53.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 880, $J_{(=PFN\zeta)}$ 910 Hz.

Für **15** ergeben sich Sdp.₃₀ 95–96°, Ausb. 20.5 g (59%).

$C_5H_{14}F_5N_4P_3Si$ (346.0) Ber. C 17.35 H 4.04 F 27.44 N 16.18 P 26.85
Gef. C 17.5 H 4.03 F 27.2 N 16.0 P 26.6

Massenspektrum: m/e 346 $P_3N_3F_5N(C_2H_5)Si(CH_3)_3$ (11.5%), 333, 332, 331 $P_3N_3F_5N(C_2H_5)^{28,29,30}Si(CH_3)_2$ (3.1%, 4.3%, 100%), 327 $P_3N_3F_4N(C_2H_5)Si(CH_3)_3$ (4.8%), 317 $P_3N_3F_5NSi(CH_3)_3$ (4.7%), 303 $P_3N_3F_5NHSi(CH_3)_2$ (30.5%), 287 $P_3N_3F_5NSiCH_3$ (9.1%), 283 $P_3N_3F_4NSi(CH_3)_2$ (21.5%), 259 $P_3N_3F_5NCH_3$ (7.1%), 230 $P_3N_3F_5$ (16%) sowie weitere Bruchstücke.

IR: ≈ 2975 m, ≈ 2950 Sch, ≈ 2905 s, ≈ 2880 Sch, ≈ 2000 s, 1473 ms, 1446 s, 1410 s, 1384 m, 1361 m, 1315 Sch, 1260 b sst, 1176 st, 1090 st, 1076 st, 1010 m, 995 st, 985 Sch, 938 b st, 905 st, 848 sst, 830 st, 782 st, 764 m, 739 m, 691 ms, 670 Sch, 610 m, 522 m, 500 mst, 495 m, 465 st, 437 s, 420/cm cm s.

1H -NMR: δ_{SiCH_3} -0.38 , δ_{CH_3} -1.24 , δ_{CH_2} -3.28 ppm; $^3J_{HP}$ 20.5, $^3J_{HH}$ 7.0, $^4J_{HF}$ 1.0 Hz.

^{19}F -NMR: $\delta_{(=PF_2)}$ 70.5, $\delta_{(=PFN\zeta)}$ 49.5 ppm; $J_{PF(=PF_2)}$ 880, $J_{PF(=PFN\zeta)}$ 920 Hz.

[227/71]