

Rolf Appel, Ingo Ruppert und Fritz Knoll<sup>1)</sup>

## Über die Umsetzung *N*-trimethylsilylierter Sulfodiimide und Iminophosphorane mit Phosphor(V)-fluoriden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 25. Februar 1972)

Monofunktionelle *N*-silylierte Schwefel(VI)-imide und Iminophosphorane kondensieren mit  $\text{PF}_5$  bzw.  $\text{PhPF}_4$  unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung zu unterschiedlich substituierten Fluor- bzw. Organyl-tris(amino)-phosphonium-fluorophosphaten des Typs  $\text{F}_{4-n}\text{PR}_n]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$  [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{N}-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NTos})\text{N}-$ ,  $\text{Ph}_3\text{PN}-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PhPN}-$ ;  $n = 3, 2$ ] und  $\text{F}_{3-n}\text{PhPR}_n]^{\oplus}\text{PhPF}_5^{\ominus}$  ( $n = 3, 2, 1$ ).

Mit dem bifunktionellen *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dimethyl-sulfodiimid entstehen analog kationisch polymere Phosphoniumsalze hohen Vernetzungsgrades (**7a, b**). — Die Identifizierung und Charakterisierung der Reaktionsprodukte erfolgte vor allem durch Anwendung NMR-spektroskopischer Methoden. Der Reaktionsweg der Mehrfachsubstitution wird aufgezeigt.

### The Reaction of *N*-(Trimethylsilyl)sulfodiimides and Iminophosphoranes with Phosphorous(V) Fluorides

Monofunctional *N*-silylated sulfur(VI) imides and iminophosphoranes react with  $\text{PF}_5$  or  $\text{PhPF}_4$  under condensation to give trimethylfluorosilane and differently substituted fluoro- or organyltris(amino)phosphonium fluorophosphates of the type  $\text{F}_{4-n}\text{PR}_n]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$  [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{N}-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{NTos})\text{N}-$ ,  $\text{Ph}_3\text{PN}-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{PhPN}-$ ;  $n = 3, 2$ ] and  $\text{F}_{3-n}\text{PhPR}_n]^{\oplus}\text{PhPF}_5^{\ominus}$  ( $n = 3, 2, 1$ ).

Bifunctional *N,N'*-bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dimethylsulfodiimides form analogously cationic polymeric phosphonium salts with a high degree of cross-linking (**7a, b**). — The identification of the reaction products was, above all, done by n.m.r. spectroscopy. The mode of the multiple substitution is demonstrated.

Kürzlich erschienene Berichte<sup>2)</sup> über die Synthese stabiler Organylphosphiniminophosphoniumsalze mit Fluorophosphat-Anionen veranlassen uns, eigene Ergebnisse aus noch laufenden Untersuchungen über die Reaktion silylierter Iminverbindungen mit Phosphor(V)-halogeniden mitzuteilen.

1) 49. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 48. Mitteil.: R. Appel und J. Kohnke, Chem. Ber. 104, 3875 (1971).

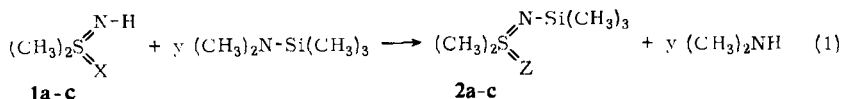
2) W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Chem. Commun. 1971, 1456; Z. anorg. allg. Chem. 385, 142 (1971).

In Fortsetzung unserer Versuche, an der reaktiven Schwefelimid-Gruppierung P–N-Verknüpfungen zu offenkettig oder cyclisch gemischten Sulfazan-Phosphazan-Systemen durchzuführen<sup>3–6</sup>), haben wir die Reaktion von silyliertem S,S-Dimethylsulfodiimid **2c** mit Phosphor(V)-fluoriden untersucht.

Bereits bei tiefer Temperatur entsteht hierbei ein ionisches Polymerprodukt. Da Penta- bzw. Tetrafluorophosphorane mit sekundären Aminen maximal bifunktionell unter Disubstitution reagieren können<sup>7)</sup>, liegt hier ein unerwartetes Reaktionsverhalten vor, zu dessen Aufklärung zunächst monofunktionelle, N-silylierte Schwefelimidverbindungen umgesetzt wurden. Die hierbei erzielten Ergebnisse erlauben eine Strukturermittlung des polymeren Phosphonium-Kations.

### Darstellung der silylierten Schwefelimide

Die eingesetzten, teilweise literaturbekannten siliciumorganischen Imide **2a**<sup>8)</sup>, **2b** sowie **2c**<sup>9)</sup> wurden auf dem präparativ besonders vorteilhaften Weg der Umaminierung an Silylaminen hergestellt.



	X	y		Z
<b>1a</b>	O	1	<b>2a</b>	O
<b>b</b>	N-Tos	1	<b>b</b>	N-Tos
<b>c</b>	NH	2	<b>c</b>	N-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Beim Erwärmen der lösungsmittelfreien Substanzen verschiebt sich das NMR-spektroskopisch verfolgbare Gleichgewicht unter Freisetzung des leichtflüchtigen Amins vollständig zur Produktseite. Die spektroskopisch reinen Verbindungen **2a–c** entstehen dabei in praktisch quantitat. Ausbeuten.

Dieser Syntheseweg ist vor allem zur Darstellung von an Beiprodukten freiem disilyliertem Diimid **2c** der üblichen Chlorwasserstoff-Kondensation vorzuziehen, die immer ungefähr 4 Mol-% nicht destillativ abtrennbares monosilyliertes Diimid (**2**; Z = NH) liefert<sup>10)</sup>.

### Monofunktionelle Schwefel(VI)-imide und Phosphor(V)-fluoride

Unter milden Bedingungen reagieren Phosphorpentafluorid und Tetrafluorphenylphosphoran mit den im Überschuß angewendeten Schwefelimid **2a** und **b** zu <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch interessanten Fluor- bzw. Organyl-tris(amino)-phosphonium-Kationen.

<sup>3)</sup> R. Appel und D. Hänssgen, *Angew. Chem.* **79**, 96, 577 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 91, 560 (1967).

<sup>4)</sup> R. Appel, D. Hänssgen und B. Ross, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1354 (1967).

<sup>5)</sup> R. Appel und W. Eichenhofer, *Z. Naturforsch.* **24b**, 1659 (1969).

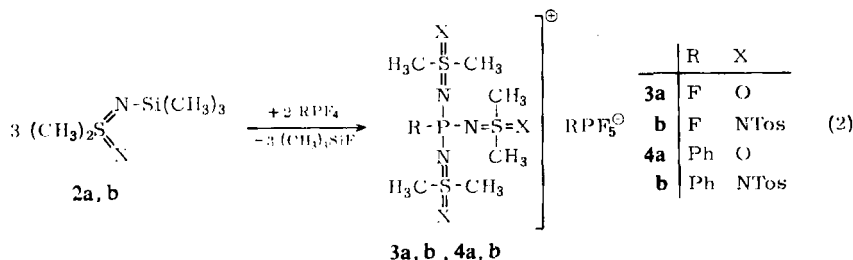
<sup>6)</sup> R. Appel, R. Kleinstück, K. D. Ziehn und F. Knoll, *Chem. Ber.* **103**, 3631 (1970).

<sup>7)</sup> R. Schmutzler, *Angew. Chem.* **77**, 530 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 496 (1965).

<sup>8)</sup> H. Schmidbauer und G. Kammel, *Chem. Ber.* **102**, 4128 (1969).

<sup>9)</sup> R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, *Chem. Ber.* **101**, 2861 (1968).

<sup>10)</sup> Unveröffentlichte Ergebnisse: I. Ruppert, Diplomarbeit, Universität Bonn 1971.



Durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufes können Hinweise auf die Bildung monosubstituierter Verbindungen als Zwischenprodukte erhalten werden, deren Fluorresonanzdaten Tab. 1 zu entnehmen sind. Ihre Verschiebungs- und Kopplungs-Daten stehen in guter Übereinstimmung mit dem bei der Umsetzung Phosphinimin/Fluorphosphoran isolierten Zwischenprodukt und lassen einen entsprechenden stufenförmigen Reaktionsmechanismus — wie dort diskutiert — als wahrscheinlich annehmen.

Tab. 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischer Vergleich der als Intermediärverbindungen angenommenen monosubstituierten Fluorphosphonium-Kationen mit der isolierten Zwischenverbindung **11b**

Zwischenprodukt	Lösungsmittel	$\delta$ [ppm]	Kation $J(\text{P-F})$ [Hz]
$\text{F}_3\text{P}-\text{N}=\text{S(O)(CH}_3\text{)}_2]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$	DMSO	69.5	996
$\text{F}_2\text{PhP}-\text{N}=\text{S(NTos)(CH}_3\text{)}_2]^{\oplus}\text{PhPF}_5^{\ominus}$	Acetonitril	63.5	1075
$\text{F}_2\text{PhP}-\text{N}=\text{PPh}_3]^{\oplus}\text{PhPF}_5^{\ominus}$ ( <b>11a</b> )	Acetonitril	63.7	1138
$\text{F}_2\text{PhP}-\text{N}=\text{PPh(CH}_3\text{)}_2]^{\oplus}\text{PhPF}_5^{\ominus}$ ( <b>11b</b> )	Acetonitril	63.4	1125

Der Salzcharakter von **3a** und **b** wird durch doppelte Umsetzung mit Nitronacetat belegt. Mit diesem Reagens läßt sich bei gleichzeitiger Hydrolyse des Kations das in wäßrig essigsaurer Lösung stabile Hexafluorophosphat-Anion als schwerlösliches Nitron-hexafluorophosphat<sup>11)</sup> abfangen. Es wurde IR- und NMR-spektroskopisch sowie durch Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe<sup>12)</sup> identifiziert und gravimetrisch bestimmt.



Die Phosphor-Fluor-Bindung im Kation konnte  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Neben dem Dublett des Hexafluorophosphat-Anions erscheint bei niedrigerem Feld ein zweites Resonanzsignal mit Dublettstruktur, deren Integrationsverhältnis sich wie 1 : 6 verhält. Die PF-Kopplungskonstante kann gleichfalls den  $^{31}\text{P}$ -Spektren entnommen werden (s. Tab. 3). Die im Kation gebundenen Fluoratome zeigen chem. Verschiebungen und Kopplungskonstanten, die mit Daten der wenigen literaturbekannten Fluorphosphoniumsalze recht gut übereinstimmen (s. Tab. 2). Schließlich lassen sich die Fluorphosphonium-Kationen von **3a** und **b** aufgrund der hohen P—F-Bindungsenergie in wäßrigem Dimethylsulfoxid zum Phosphorsäuremono-fluorid hydrolysieren.

<sup>11)</sup> W. Lange und E. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1058 (1930).

<sup>12)</sup> W. Lange, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 799 (1928).

Tab. 2. Vergleich von  $^{19}\text{F}$ -NMR-Parametern in Fluorophosphonium-Kationen  
 (R = Amino-Rest, R' = Organyl-Rest)

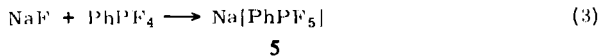
Phosphonium-Kation		$\delta \text{ F [ppm]}$	$J(\text{P-F}) [\text{Hz}]$
$\text{F}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{R}_3$	<b>3a</b>	48.0	968
	<b>3b</b>	45.7	1002
$\text{F}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{R}'\text{R}_2$	<b>10</b>	53.2	986
$\text{F}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}[\text{NP}(\text{i-Pr})_3]_2$ <sup>a)</sup>		51.2	961
$\text{F}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ph}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>b)</sup>		86.7	1042
$\text{F}-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Cl}_3$ <sup>c)</sup>		7.9	1296
	<b>9</b>	59.6	965
	<b>11a</b>	63.7	1138
	<b>11b</b>	63.4	1125

a) Literaturzitat 2) entnommen.

b) R. Schmutzler, J. Amer. chem. Soc. 86, 4500 (1964).

c) J. K. Ruff, Inorg. Chem. 2, 813 (1963).

Die Bildung des zuerst von Reddy und Schmutzler<sup>13)</sup> beschriebenen Pentafluorophenylphosphat-Anions bei der Darstellung von **4a** und **b** konnte durch die Synthese nach Gl. (3) belegt werden (IR- und NMR-Vergleich).



Da die chemischen Verschiebungen der vier magnetisch gleichwertigen äquatorialen und des einen axialen Fluoratoms im oktaedrisch aufgebauten Fluororganylphosphat-Ion von **4a**, **b** bzw. **5** dicht benachbart liegen, resultiert ein kompliziertes  $\text{AB}_4\text{X}$ -Fluor-Spektrum (mit X als Phosphor-Kern). Sein typisches Dublett-Quintett-Muster wurde vereinfachend nach 1. Ordnung behandelt und die Verschiebungen und Kopplungskonstanten direkt ohne Analyse aus den 5000-Hz-Spektren abgelesen. Die NMR-Parameter stimmen, wie Tab. 3 zeigt, im Rahmen der Registrier- und Ablesegenauigkeit überein.

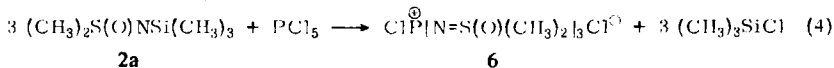
Der gleiche stufenweise Verlauf der Hydrolyse von **5** und des Anions von **4a** und **b** über das isolierbare Benzolphosphonsäuredifluorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ , zur Benzolphosphonsäure stellt einen weiteren Beweis für die angegebene Konstitution dar.

Die ausgeprägte Bildungstendenz der Aminophosphonium-Kationen wird vor allem durch die für tetrakoordinierte Phosphoniumsalze extrem hohen Phosphor-Verschiebungen (s. Tab. 3) verständlich gemacht. Sie weisen auf eine weitgehende Delokalisierung der zentralen positiven Ladung in das ylidische Schwefelimid-

<sup>13)</sup> G. S. Reddy und R. Schmutzler, Inorg. Chem. 5, 164 (1966).

System hin. Dadurch ist die polarisierende Wirkung des großen Kations auf das Anion geringer als in **5**, so daß **4a, b** stabiler und gegen Hydrolyse weniger anfällig sind als **5**.

Die Phosphor(V)-fluoride zeigen bei der Umsetzung mit Imiden ein dem  $\text{PCl}_5$  analoges Reaktionsverhalten, das mit **2a** ebenfalls zum salzartigen **6** reagiert. Dieser Befund ist nicht überraschend, da bekanntlich schon Dichlor-phosphorane ionogen vorliegen.



Wir möchten an dieser Stelle nachdrücklich auf die mit dem Verfahren der Kondensation unter Trimethylhalosilan-Abspaltung verbundenen Vorteile der Stickstoff-Phosphor-Verknüpfung hinweisen. Diese Methode erspart gegenüber der Kondensation unter Chlorwasserstoff-Abspaltung die Abtrennung des salzartigen Syntheseproduktes von großen Mengen der nebenher durch Halogenwasserstoff-Abfangreaktion entstehenden Salze. Aufgrund ähnlicher Lösungseigenschaften und der Hydrolyseempfindlichkeit der Fluorphosphorane erwies sich diese Aufgabe als außerordentlich schwierig.

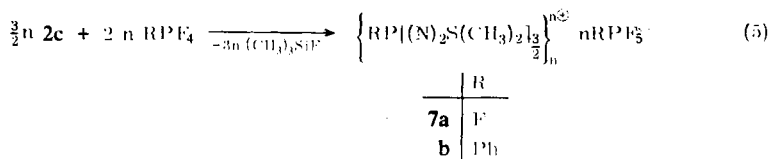
### Disilyliertes Diimid und Phosphor(V)-fluoride

Die Einwirkung von  $\text{PF}_5$  oder Tetrafluorphenylphosphoran auf eine konzentrierte Lösung von **2c** in Acetonitril oder Dichlormethan bei Raumtemperatur führt zur Bildung von amorphen, polymeren Stoffen mit der wahrscheinlichen Struktur **7a** bzw. **b**. In beiden Substanzen sind die Dimethylsulfodiimid-Einheiten zwischen zwei P-Atomen einkondensiert. Sie können erst nach Hydrolyse mit verdünnter Natronlauge über die schwerlösliche *N,N'*-Dijodverbindung<sup>3)</sup> isoliert werden. Weitere Hinweise auf die Struktur beider Stoffe ergeben sich aus den NMR-Spektren.

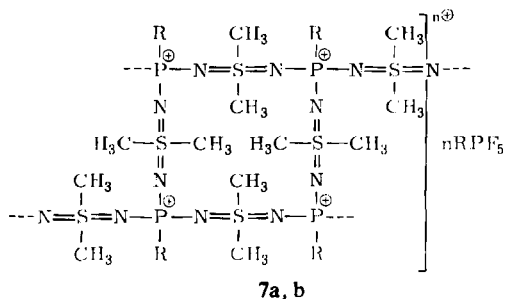
Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7a** zeigt einen breiten *S*-Methyl-Resonanzberg sowie die Abspaltung sämtlicher *N*-Trimethylsilyl-Gruppen, die in der Reaktionsmutterlösung als Trimethylfluorsilan mit einer Kopplungskonstanten  $J_{\text{FSiCH}}$  von 7.3 Hz nachgewiesen werden können. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchung in absoluten organischen Polymerlösungsmitteln wie HMPT, DMF, DMSO oder Nitromethan läßt nach  $\delta$ -Wert und Kopplungskonstante nur das  $\text{PF}_6^-$ -Anion wie im Spektrum von **3a** und **b** erkennen.

Das im Kation gebundene Fluor kann nach schonender Hydrolyse von **7a** zum Phosphorsäuremonofluorid  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Das Protonenresonanz-Spektrum von **7b** weist ebenfalls ein strukturloses *S*-Methyl-Resonanzsignal auf, dessen Integration gegen die in der Verbindung vorliegenden Phenylprotonen ungefähr das durch die Grenzzusammensetzung von **7b** geforderte Flächenverhältnis 9 : 10 wiedergibt. Die Fluorkernresonanz bestätigt aufgrund des komplizierten Dublett-Quintett-Aufspaltungsmusters eindeutig das Vorliegen des Tetrafluorphenylphosphat-Anions.

Die vorstehenden präparativen und spektroskopischen Befunde lassen sich zwanglos mit der Annahme deuten, daß die Phosphorfluoride von **2c** unter Knüpfung von drei P—N-Bindungen substituiert werden.



Fluorophosphorane reagieren mit der bivalenten Schwefeldiimid-Gruppierung demnach nicht zu Ringsystemen, sondern zu einem vernetzten Kondensationsprodukt, das aus einem Polyphosphonium-Kation mit diskreten Fluorophosphat-Anionen zusammengesetzt ist.



Beimengungen linearer Polymerer sind auszuschließen, da die für diese Kondensation zu fordernden intensiveren  $\text{PF}_n^{\oplus}$ -Signale (**7a**:  $n = 2$ ; **7b**:  $n = 1$ ) weder direkt noch nach Hydrolyse im  $^{19}\text{F}$ -Spektrum nachzuweisen sind.

Mit der Summenformel der Polymerprodukte **7a** und **b** stimmen die analytischen Ergebnisse der Hexafluorophosphat- sowie Fluor-Bestimmung nach *Seel*<sup>14)</sup> recht gut überein. Bei der Bestimmung nach *l. c.*<sup>14)</sup> müssen kationisch gebundenes Fluor sowie das stabile Hexafluorophosphat-Ion in einer Ätzkalischmelze aufgeschlossen werden.

Weitere Hinweise auf die Polymernatur von **7a** und **b** liefern folgende Experimente.

1. Wird die Darstellung von **7a** in einem unpolaren Lösungsmittel wie Toluol durchgeführt, so fällt eine farblose ionische Festsubstanz niedrigeren Vernetzungsgrades aus, in der IR-spektroskopisch freie  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppierungen an ihren charakteristischen Absorptionen nachgewiesen werden können. Diese reagieren mit noch nicht substituierten Phosphonium-Fluoratomen während des nachfolgenden Lösungsvorganges in Acetonitril unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung, wie sich NMR-spektroskopisch nachweisen läßt.

2. Versuche, nach dem Verdünnungsprinzip bei tiefen Temperaturen gezielt niedriger-kondensierte Spezies von **7b** zu synthetisieren, führen zu stabilen Polymerprodukten, in denen bei voller Substitution der im Kation gebundenen Fluoratome freie Silylgruppen, also monosilylierte Diimidreste, als Endgruppen vorliegen. Sie sind wegen des geringeren Vernetzungsgrades sogar weitgehend in Methylenechlorid löslich. In Übereinstimmung hiermit zeigt das Protonenresonanzspektrum eine

<sup>14)</sup> *F. Seel, E. Steigner und I. Burger, Angew. Chem. 76, 532 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 424 (1964).*

Reihe dicht beieinander liegender, differenzierbarer Trimethylsilyl-Resonanzen, die den verschiedenen möglichen Stellungen der Reste entsprechen. Die Lage der Silylabsorption von monosilyliertem Diimid  $(\text{CH}_3)_2\text{S}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]\text{NR}$  ist nämlich bei kleiner Halbwertsbreite des Resonanzsignals stark abhängig von der Art des Substituenten R<sup>10)</sup>.

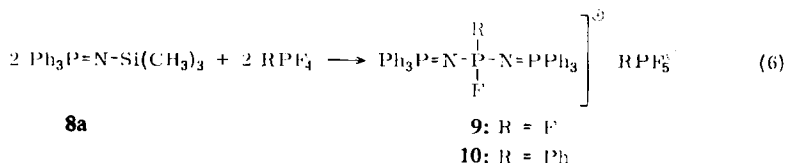
Die Schwefelimide **2a, b, c** zeigen somit gegenüber Fluorphosphoranen ein ähnliches Verhalten, wie es kürzlich bei der Umsetzung von **1a, b, c** mit Schwefel-tetrafluorid beobachtet wurde<sup>15)</sup>.

### Silylierte Iminophosphorane und Phosphor(V)-fluoride

Wir haben uns weiter für das Verhalten von Phosphiniminen gegenüber Phosphor(V)-fluoriden interessiert. Es war zu klären, ob diese Umsetzung ebenfalls unter Substitution verläuft oder ob die P—N-Bindung fluorieierend gespalten wird. Letzteren Reaktionstyp<sup>16,17)</sup> konnten wir kürzlich bei der Umsetzung mit  $\text{SF}_4$  nachweisen.

Ferner sollte bei entsprechendem Reaktionsverhalten durch die zu erwartende PNPF-Long-Range-Kopplung der Substitutionsgrad von Zwischenprodukten beweisbar und hierdurch eine Aussage über den Mechanismus der stufenweisen P—N-Verknüpfung möglich sein.

Im Überschuß angewendetes *N*-trimethylsilyliertes Triphenylphosphinimin **8a** reagiert in Lösung mit  $\text{PF}_5$  und Tetrafluorphenylphosphoran zu den stabilen, gut kristallisierenden Fluor-bis(phosphoranylidenamino)-phosphoniumsalzen **9** und **10**:



Demnach erfolgt anstelle der bei den Schwefeldiimid beobachteten Trisubstitution lediglich Disubstitution. Die Anzahl der neugeknüpften P—N-Bindungen im Phosphonium-Kation hängt, wie die nachfolgende mechanistische Untersuchung beweist, weitgehend von den Synthesebedingungen ab. Dabei spielen Temperatur, molares Verhältnis der Reaktanten, Reihenfolge ihrer Zugabe und Lösungseigenschaften des Reaktionsmediums für Zwischenprodukte eine größere Rolle als die Nucleophilie des eingesetzten Iminophosphorans.

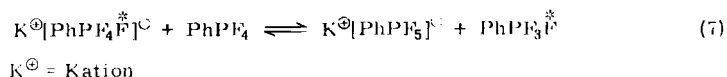
Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **9** läßt sich neben der üblichen großen Phosphonium-Fluor-Kopplung ( $J_{\text{PF}} = 965$  Hz) eine durch die magnetisch gleichwertigen Phosphoratom der Phosphinimid-Reste bedingte Feinaufspaltung von 2.5 Hz ablesen. Das Kation zeigt somit das von der Struktur her geforderte Dublett, dessen Signale Tripletstruktur aufweisen. Im Spektrum von **10** ist jedoch nur die zentrale P—F-Wechselwirkung zu erkennen.

15) R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. **103**, 2548 (1970).

16) R. Appel und E. Laßmann, Z. Naturforsch. **266**, 73 (1971).

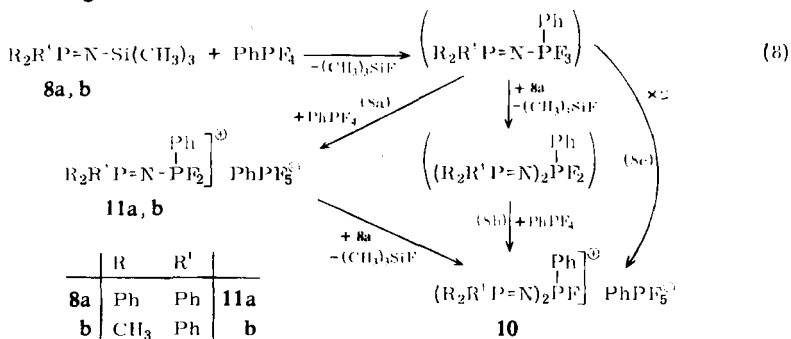
17) R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. **104**, 2246 (1971).

Die  $\delta$ - und Kopplungswerte der Anionen sind dieselben, die auch in **3(4)a** und **b** beobachtet werden (Tab. 3). Die Konstitution von **10** folgt ebenfalls aus einem interessanten intermolekularen Fluor-Austauschversuch.



Werden zu einer Lösung von **10** Spuren des Lewis-aciden Fluorphosphorans gegeben, so geht die Dublett-Quintett-Aufspaltung des anioniden  $\text{AB}_4\text{X}$ -Systems in zwei breite strukturlose Banden über, die je nach Molverhältnis **10**/Fluorphosphoran  $\delta$ -Wert und Kopplungskonstante des einen oder anderen Austauschpartners zeigen. Das kationische Fluorabsorptiondublett läßt währenddessen keinerlei Wechselwirkung mit dem Phosphoran erkennen. Die unterschiedlich gebundenen Fluoratome werden auf diese Weise  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch sichtbar gemacht und ihren Ionen zugeordnet. Das Austauschgleichgewicht (7) läßt sich bei  $-30^\circ$  in Methylenchlorid einfrieren.

Wird die Umsetzung nach Gl. (6) mit überschüssigem **8a** in Dichlormethan-Lösung bei  $38^\circ$  mittels Fluorresonanz verfolgt, so verbreitert sich zunächst das scharfe Dublett (986 Hz) des Fluorphosphorans durch Austausch in dem Maße, wie aufgrund von P-N-Verknüpfungen das Pentafluorophosphat-Anion entsteht. Bei gleichzeitiger scharfer Ausbildung seines Dublett-Quintett-Musters, d. h. gemäß Gl. (7) vollständiger Reaktion des eingesetzten Phosphorans, wird nun ein Doppeldublett bei höherem Feld ( $\delta$  63.7 ppm) registriert, das im Laufe von 2 Std. langsam unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung in das bekannte kationische Fluorresonanzbild von **10** übergeht.



Diese spektroskopischen Ergebnisse lassen sich nur mit einem Reaktionsweg nach Gl. (8a) in Übereinstimmung bringen.

Das Doppeldublett ist dem kationischen Monosubstitutionsprodukt **11a** zuzuordnen. Seine Feinaufspaltung (6 Hz) findet ihre Ursache in der PNPF-Long-Range-Kopplung einer Iminophosphoran-Gruppierung.

Daß dem Zwischenprodukt wirklich die formulierte ionische Struktur **11a** zukommt, kann neben der dynamischen Reaktionsuntersuchung weiterhin durch folgende Beobachtungen belegt werden.



1. Eine an **11a** angereicherte Mischung von **10a** und **11a** konnte durch Tieftemperatursynthese gewonnen und bei  $-80^\circ$  im Kernresonanzspektrometer vermessen werden. Dabei waren im Fluorspektrum keine verdoppelten Dubletts und Triplets<sup>7)</sup> zu registrieren, wie sie durch Aufhebung der Pseudorotation bei Verbindungen vom Typ  $R_2PF_3$  mit trigonal bipyramidaler Struktur zu erwarten sind.

2. Beim Erwärmen der gleichen Probe über eine Zeit von 6 Tagen kann keine kovalent-ionische Umlagerung<sup>18)</sup> nach Gl. (8c) festgestellt werden.

Diese Ergebnisse schließen gleichzeitig die Konkurrenzreaktionen (8b) und (8c) aus, wenn man nicht eine Reaktion über Quasi-Gleichgewichtskonzentrationen kovalenter Zwischenstufen annimmt, die unter der Erfassungsgrenze des Spektrometers liegen.

Durch gezielte Ausnutzung der reaktionskinetischen Erkenntnisse konnte in Äther — einem Lösungsmittel, in dem die salzartige Vorstufe sofort ausfällt — mit vorgelegtem überschüssigem Fluorphosphoran das Monosubstitutionsprodukt **11b** mit  $R = CH_3$  und  $R' = Ph$  synthetisiert und seine Struktur zusätzlich durch Elementaranalyse gesichert werden. Seine  $^{19}F$ -spektroskopischen Daten stehen in bester Übereinstimmung mit dem phenylanalogen **11a** (s. Tab. 3).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Elektronendruck einer Iminogruppe schon ausreicht, um ein weiteres Fluorid-Ion aus dem kovalenten Molekül unter Bildung eines mesomer stabilisierten Phosphonium-Kations herauszudrängen und daß die Mehrfachsubstitution ausschließlich über diese kationische Zwischenstufe erfolgt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fluck für die Aufnahme der Phosphorresonanzspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

## Beschreibung der Versuche

**Ausgangsmaterialien:** Phosphorpentafluorid<sup>19)</sup>, Trimethylchlorsilan<sup>20)</sup> sowie Natriumfluorid und Nitron<sup>21)</sup> wurden im Handel, Dimethylamin von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, bezogen. *S,S*-Dimethyl-sulfoximid (**1a**)<sup>8)</sup>, *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid (**1c**)<sup>22)</sup> und sein *N*-Tosyl-Derivat (**1b**)<sup>15)</sup>, Dimethylphenylphosphin<sup>23)</sup>, Trimethylsilylazid<sup>24)</sup> sowie *N*-Trimethylsilyl-triphenylphosphinimin<sup>25)</sup> und Tetrafluorphenylphosphoran<sup>26)</sup> stellten wir nach Literaturangaben her. Trimethylsilyl-dimethylamin wurde aus Trimethylchlorsilan und Dimethylamin in Äther unter HCl-Abspaltung analog der Darstellung anderer substituierter Aminosilane<sup>27)</sup> mit 94% Ausb. synthetisiert (Sdp.  $87^\circ$ ).

18) R. Schmutzler, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4500 (1964).

19) Matheson Co., Inc., U.S.A.

20) C. Roth, OHG, Karlsruhe.

21) Merck, Darmstadt.

22) R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966).

23) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. **449**, 213 (1926).

24) L. Birkofer, A. Ritter und P. Richter, Chem. Ber. **96**, 2750 (1963).

25) L. Birkofer, A. Ritter und S. M. Kim, Chem. Ber. **96**, 3099 (1963).

26) R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 410 (1964).

27) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. **68**, 241 (1946).

Tab. 3. NMR-Parameter der Aminophosphonium-fluorophosphate und von 5a).

Phosphoniumsalz	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>19</sup> F-NMR		<sup>31</sup> P-NMR				
	δ [ppm]	Kation J [Hz]	Anion δ [ppm]	Kation J [Hz]	Anion δ [ppm]	Kation b) δ [ppm]			
3a $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{SO}(\text{CH}_3)_2)_2^{\oplus} \text{PF}_6^{\ominus}$	SCH <sub>3</sub> -3.52 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ~	PNSCH 1.9	F +48.0	PF 968	F +73.6	PF 726	P +12.1 FP 947		
3b $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{S}(\text{NTos})(\text{CH}_3)_2)_2^{\oplus} \text{PF}_6^{\ominus}$	SCH <sub>3</sub> -3.62 PhCH <sub>3</sub> -2.43 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -7.28 bis -7.92	PNSCH 1.5	F +45.7	PF 1002	F +73.4	PF 726	P +16.5 FP 967		
4a $\text{Ph}-\text{P}(\text{N}=\text{SO}(\text{CH}_3)_2)_2^{\oplus} \text{PhPF}_6^{\ominus}$	SCH <sub>3</sub> -3.27 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -7.03 bis -8.20	PNSCH 1.5			F <sub>ax</sub> +61.0 F <sub>äq</sub> +58.0	PF <sub>ax</sub> 710 PF <sub>äq</sub> 836 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 36	P +1.8		
4b $\text{Ph}-\text{P}(\text{N}=\text{S}(\text{NTos})(\text{CH}_3)_2)_2^{\oplus} \text{PhPF}_6^{\ominus}$	SCH <sub>3</sub> -3.60 PhCH <sub>3</sub> -2.37 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -7.03 bis -8.12	PNSCH 1.3			F <sub>ax</sub> +60.8 F <sub>äq</sub> +57.8	PF <sub>ax</sub> 707 PF <sub>äq</sub> 836 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 38			
5 Na[PhPF <sub>3</sub> ]					C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -7.00 bis -7.92	F <sub>ax</sub> +62.3 F <sub>äq</sub> +59.2	PF <sub>ax</sub> 695 PF <sub>äq</sub> 845 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 35.2	P +15.0 P̄ -19.0 P̄ 2 P̄ 38.4	
9 $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{PPh}_3)_2^{\oplus} \text{PF}_6^{\ominus}$						F +59.6	PF 965 PNPF 2.5		
10 $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{PPh}_3)_2^{\oplus} \text{PhPF}_6^{\ominus}$	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-6.97 bis -7.92			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ~	F +53.2	PF 986	F <sub>ax</sub> +61.8 F <sub>äq</sub> +58.8 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 36	PF 708 PF 836 PF 840
11a $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{PPh}_3)_2^{\oplus} \text{PhPF}_6^{\ominus}$ c)						F +63.7	PF 1138 PNPF 6.0	F <sub>ax</sub> +62.9 F <sub>äq</sub> +59.8	PF <sub>ax</sub> 715 PF <sub>äq</sub> 840 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 39
11b $\text{F}-\text{P}(\text{N}=\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_3)_2)_2^{\oplus} \text{PhPF}_6^{\ominus}$	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-2.23 -7.00 bis -8.25	14		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ~	F +63.4	PF 1125 PNPF 5.4	F <sub>ax</sub> +61.3 F <sub>äq</sub> +58.2	PF <sub>ax</sub> 708 PF <sub>äq</sub> 836 F <sub>ax</sub> F <sub>äq</sub> 38

a) Alle Proben bis auf 11a (CD-Cl<sub>2</sub>) wurden bei 38° in gesättigter CH<sub>3</sub>CN-Lösung vermessen. Negative Vorzeichen gelten für Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard (S. 2502). Die Multiplizität der Signale sowie ihr Integrationsverhältnis stimmt mit den angegebenen Strukturen überein.

b) Anionen aus Intensitätsgründen nicht erfaßt.

c) Konstitution nur spektroskopisch erwiesen.

*Allgemeine Arbeitsbedingungen:* Die starke Hydrolyseempfindlichkeit der silylierten Imide und Phosphor(V)-fluoride sowie der dargestellten Aminophosphonium-Kationen und Organylfluorophosphat-Anionen bedingt die Verwendung extrem feuchtigkeitsfreier, vakuumdichter Apparaturen aus Solidex-Glasgeräten. Diese werden vor Beginn der Umsetzungen mehrfach i. Ölpumpenvak. mit leuchtender Flamme ausgeheizt und mit nachgetrocknetem ( $P_4O_{10}$ , KOH) Argon belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionsspritzen dosiert, Lösungsmittel in Umlauf-Destillationsapparaturen nach gebräuchlichen Verfahren absolutiert und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert. Zur Dosierung von Phosphor-pentafluorid (Schmp.  $-83^\circ$ , Sdp.  $-75^\circ$ ) wird das Gas aus der Stahlflasche in eine Meßkapillare aus Pyrexglas i. Vak. vorkondensiert, die in ein Kältebad mit flüssigem  $N_2$  eintaucht. Ein Quecksilberüberdruckmanometer im Seitenschluß zur Kapillare erlaubt die Überwachung des Kondensationsvorgangs. Die Gasmenge wird über die Gewichtszunahme der Kühlfalle ermittelt.

Hautkontakt mit dem eingesetzten Fluorphosphoran sollte auf jeden Fall vermieden werden. Nach eigener Erfahrung ist eine sofortige Behandlung der betroffenen Hautoberfläche auf Flußsäureverätzung<sup>28)</sup> unbedingt erforderlich.

Die  $^1H$ - und  $^{19}F$ -NMR-Spektren wurden mit dem Spektrographen der Firma Varian Associates, California, USA, Typ A 60, aufgenommen. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan und im Fluorbereich bei 56.4 MHz Fluor-trichlormethan. Die Aufnahme der  $^{31}P$ -NMR-Spektren erfolgte bei 36.44 MHz mit 85proz. Phosphorsäure als externem Standard.

Die Lösungen der durchweg hydrolyseempfindlichen Präparate wurden mit deuterierten Lösungsmitteln bereitet, die über Molekularsieb zusätzlich getrocknet waren.

*Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der silylierten Schwefel(VI)-imide:* *N*-Trimethylsilyl-*S,S*-dimethylsulfoximid (**2a**), *N*-Trimethylsilyl-*N'*-*p*-toluolsulfonyl-*S,S*-dimethylsulfodiimid (**2b**) und *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)-*S,S*-dimethylsulfodiimid (**2c**): 100 mMol Schwefelimid **1a–c** werden pro freie zu silylierende NH-Funktion mit 125 mMol Trimethylsilyl-dimethylamin versetzt, die Suspension wird langsam unter Rühren auf  $80^\circ$  erhitzt und 6 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Hierbei tritt im Laufe fortschreitender Reaktion unter Dimethylamin-Entwicklung eine Homogenisierung der Reaktionsmischung ein. Das freigesetzte Amin kann über ein KOH-Trockenrohr abgelassen oder zur quantitativen Verfolgung des Umsatzes in eine kalibrierte Kühlfalle bei  $-78^\circ$  einkondensiert und dann als substituiertes Ammoniumsalz nachgewiesen werden. Nach Abzug des überschüssigen Silylierungsagens bei Raumtemperatur i. Ölpumpenvak. kann das silylierte Schwefel(VI)-imid zu nachfolgenden Umsetzungen verwendet werden.

Analysenrein werden **2a** und **c** durch fraktionierte Destillation, **2b** durch Sublimation im Feinvakuum oder durch Umkristallisation aus siedendem Benzol/Petroläther ( $60-90^\circ$ ) (1 : 6) erhalten. Ausbeuten (bezogen auf eingesetztes Schwefel(VI)-imid): 15.7 g **2a** (95%), 31.6 g **2b** (99%), 22.3 g **2c** (93%).

Im hochreinen Zustand sind **2a** und **c** schuppig kristalline, hydrolytisch empfindliche, farblose Festsubstanzen. **2a**: Sdp.<sub>0,04</sub>  $44^\circ$ , Schmp.  $35^\circ$ ; **2c**: Sdp.<sub>0,03</sub>  $45^\circ$ , Schmp.  $24^\circ$ . Sie sind leichtlöslich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln ohne aktiven Wasserstoff. Das disilylierte Diimid **2c** neigt zur Kristallisationsverzögerung, schlagartige Kristallisation kann jedoch durch leichte Unterkühlung erzwungen werden. Bei langsamer Rektifikation verfestigt es sich schon in der Destillationsbrücke. Partielle Hydrolyse erfolgt über das monosilylierte Diimid im Gleichgewicht, wie  $^1H$ -NMR-spektroskopisch bewiesen werden konnte.

<sup>28)</sup> S. Moeschlin, Klinik und Therapie der Vergiftungen, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

**2b** kristallisiert in filzigen Nadeln (Benzol/Petroläther), die starke hydrolytische Anfälligkeit der N—Si-Bindung aufweisen und schwerlöslich in kaltem Petroläther, jedoch leichtlöslich in polaren organischen Lösungsmitteln sind. Schmp. 63°, Sublimationsbereich 120—150° bei 0.2 Torr.

$C_{12}H_{22}N_2O_2S_2Si$  (318.5) Ber. C 45.24 H 6.96 N 8.79

Gef. C 45.28 H 6.94 N 8.97

Mol.-Gew. 310 (kryoskop. in Nitrobenzol)

$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ): SiCH<sub>3</sub>  $\delta$  -0.03 ppm (9 H), Tos-CH<sub>3</sub> -2.39 (3 H), SCH<sub>3</sub> -3.23 (6 H), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> -7.18 bis -7.92 (4 H).

Die  $^1H$ -NMR- und IR-Daten von **2a** und **c** stimmen überein mit denen von Vergleichspräparaten **8,9**).

*Fluor-tris(oxodimethylsulfuranylidenamino)-phosphonium-hexafluorophosphat (3a)*: 2.52 g (20.0 mMol) in einer Meßkapillare vorkondensiertes PF<sub>5</sub> werden bei -78° unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels langsam unter Magnetrühren auf die Oberfläche einer Lösung von 6.60 g (40.0 mMol) *N-Trimethylsilyl-S,S-dimethylsulfoximid (2a)* in 150 ccm Methylenchlorid geleitet. Zu diesem Zweck ist der Reaktionskolben über einen seitlichen Hahn mit einem Quecksilberüberdruckmanometer verbunden, das die Dosierung und den Verbrauch des gasförmigen PF<sub>5</sub> während des Umsatzes zu verfolgen gestattet. Nach ungefähr 1 Stde. wird das Ausfallen eines farblosen Festproduktes beobachtet, das sich im Verlauf der PF<sub>5</sub>-Zugabe verstärkt. Man läßt nach erfolgter Gaseinleitung langsam auf Raumtemperatur kommen und die Suspension noch 24 Stdn. nachrühren. Das amorphe Festprodukt wird mittels einer Umkehrfritte von der Lösung abgetrennt und in einer Soxhlet-Apparatur kurze Zeit mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Hierdurch wird die quantitative Abtrennung von in Methylenchlorid unlöslichem *S,S*-Dimethylsulfoximidium-hexafluorophosphat garantiert, welches auch bei strengstem Feuchtigkeitsausschluß durch Hydrolyse in wechselnden Beimengungen entsteht. Abfrühen des im Methylenchloridextrakt kristallin anfallenden Festproduktes ergibt 2.92 g (62%, bezogen auf eingesetztes PF<sub>5</sub>) **3a** vom Schmp. 126°. Filzig nadelförmige, farblose Festschubstanz; leichtlöslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril und Dimethylsulfoxid, schwerlöslich in Methylenchlorid, unlöslich in Äther. In wäßrigem Dimethylsulfoxid konnte  $^{19}F$ -NMR-spektroskopisch die Hydrolyse des Kations von **3a** zum Phosphorsäuremonofluorid [ $^{19}F$ -NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): F  $\delta$  +80.5 ppm ( $J_{PF} = 976$  Hz)] nachgewiesen werden.

**3a**: C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>FN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> (471.4)

Ber. C 15.30 H 3.85 F 28.21 N 8.92 P 13.14 S 20.41 PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 30.75

Gef. C 15.60 H 3.87 F 28.00 N 8.92 P 12.82 S 20.47 PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 30.4

*S,S*-Dimethylsulfoximidium-hexafluorophosphat: Schmp. 145°.

C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>NOS]PF<sub>6</sub> (239.1) Ber. PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 60.62 Gef. PF<sub>6</sub><sup>⊖</sup> 59.8

$^1H$ -NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): SCH<sub>3</sub>  $\delta$  -3.65 ppm (6 H), NH<sub>2</sub> -8.27 (2 H, breit). -  $^{19}F$ -NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): F  $\delta$  +71.8 ppm (6 F) ( $J_{PF} = 726$  Hz).

Im Filtrat der abgefritteten Reaktionslösung konnte entsprechend dem molaren Verhältnis der Reaktanten unumgesetztes **2a** sowie durch Entsililyierung entstandenes Trimethylfluorsilan [ $^1H$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): SiCH<sub>3</sub>  $\delta$  -0.22 ppm ( $J_{FSiCH} = 7.3$  Hz);  $^{19}F$ -NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): F Dezett  $\delta$  +157.5 ppm ( $J_{HCSiF} = 7.2$  Hz)] nachgewiesen werden.

*Fluor-tris[(*p*-toluolsulfonylimino)-dimethylsulfuranylidenamino]-phosphonium-hexafluorophosphat (3b)*: Analog zur Darstellung von **3a** werden 0.70 g (5.56 mMol) vorkondensiertes PF<sub>5</sub> bei -78° in ungefähr 1 Stde. unter Magnetrühren auf die Oberfläche einer Lösung

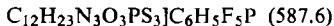
von 3.49 g (11.1 mMol) **2b** in 100 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  geleitet. Man läßt auf Raumtemp. kommen und über Nacht nachrühren. Beim langsamen Versetzen der klaren Reaktionslösung mit Äther fällt ein feinkristalliner Niederschlag (2.41 g) an, der nach Ausweis der Protonenkernelnresonanz zu ca. 90 Gew.-% aus **3b** und zu 10 Gew.-% aus *N*-Tosyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimidium-hexafluorophosphat (durch Hydrolyse) besteht. Abfritten und Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Äther ergeben farbloses **3b** vom Schmp. 89°. Ausb. 2.05 g (79%, bezogen auf eingesetztes  $\text{PF}_5$ ). Nadelförmig kristalline, hydrolytisch empfindliche Festsubstanz; leichtlöslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und in polareren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, unlöslich in Äther oder Petroläther.



Ber. C 34.83 H 4.22 F 14.28 N 9.03 P 6.65 S 20.66  $\text{PF}_6^\ominus$  15.57

Gef. C 34.55 H 4.42 F 14.03 N 8.99 P 6.47 S 20.65  $\text{PF}_6^\ominus$  15.2

*Phenyl-tris(oxodimethylsulfuranylidenamino)-phosphonium-pentafluorophenylphosphat (4a)*: Eine Lösung von 6.00 g (32.6 mMol) frisch dest. Tetrafluorphenylphosphoran in 50 ccm Acetonitril wird bei  $-40^\circ$  unter Magnetrühren während 1 Stde. zu 21.5 g (130 mMol) **2a** in 150 ccm Acetonitril getropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen und über Nacht nachrühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe bei vorgeschalteter Kühlfalle (Methanol/Trockeneis-Kältebad), um durch das hiermit gegebene abgeschlossene System Hydrolyse zu vermeiden, wird ein bräunliches, hochviskoses Öl erhalten, das über Nacht unter Rühren zur Entfernung von unumgesetztem **2a** mit 50 ccm Petroläther (60 bis  $90^\circ$ ) digeriert wird. Hierbei verfestigt sich der zähe Rückstand zu einer farblosen Festsubstanz. Abfritten, nochmaliges Waschen mit 100 ccm Petroläther und Umkristallisieren aus siedendem Methylenchlorid zur Entfernung von Spuren *S,S*-Dimethyl-sulfoximidium-pentafluorophenylphosphat ergibt **4a** vom Schmp.  $115^\circ$ , Ausb. 8.8 g (92%, bezogen auf eingesetztes Fluorphenylphosphoran). Grobkristalline Festsubstanz, die hydrolytisch empfindlich ist; leichtlöslich in Acetonitril, schwerlöslich in kaltem Methylenchlorid, unlöslich in Äther.



Ber. C 36.79 H 4.80 F 16.17 N 7.15 P 10.54 S 16.37

Gef. C 36.50 H 4.82 F 16.21 N 7.29 P 10.17 S 16.49

Die schrittweise Hydrolyse des Pentafluorophenylphosphat-Anions von **4a** über das Benzolphosphonsäuredifluorid als isolierbares Zwischenprodukt zur Benzolphosphonsäure konnte präparativ, IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Hydrolyseprodukten des Tetrafluorphenylphosphorans bewiesen werden. Zum Abfangen des Benzolphosphonsäuredifluorids,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{POF}_2$ , wird zweckmäßig mit einem molaren Unterschuß an wäßrigem Acetonitril zersetzt.  $^{19}\text{F}$ -NMR(Acetonitril):  $\text{F } \delta +66.8 \text{ ppm}$  ( $J_{\text{PF}} = 1128 \text{ Hz}$ ).

*Phenyl-tris[(*p*-toluolsulfonylimino)-dimethyl-sulfuranylidenamino]-phosphonium-pentafluorophenylphosphat (4b)*: Zu einer Lösung von 8.50 g (26.7 mMol) **2b** in 60 ccm Äther und 20 ccm Methylenchlorid werden unter Rühren bei Raumtemp. langsam im Laufe von 12 Std. 1.64 g (8.90 mMol) frisch dest. Tetrafluorphenylphosphoran in 40 ccm Äther getropft. Nach Zugabe von ungefähr der Hälfte der äther. Fluorphosphoranlösung tritt Trübung und Abscheidung eines Öls ein. Dieses verfestigt sich nach einwöchigem fortwährenden Rühren unter Glassplitterzusatz vollkommen und kann sodann mit einer Umkehrfritte von der Reaktionslösung abgetrennt werden (4.24 g). Nach Ausweis der Protonen- und Fluorkernelnresonanz besteht die leicht gelbliche Festsubstanz entsprechend einem  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch Integration ermittelten Protonenverhältnis aus ca. 3.82 g (90 Gew.-%) Phosphonium-Salz **4b** und 0.42 g (10 Gew.-%) *N*-Tosyl-*S,S*-dimethyl-sulfodiimidium-pentafluorophenylphosphat. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Äther lassen sich hieraus

3.73 g farbloses **4b** vom Schmp. 125–126° gewinnen, Ausb. 3.73 g (80%, bezogen auf eingesetztes Fluorphenylphosphoran). Grobkristalline, stark hydrolytisch empfindliche Festsubstanz, leichtlöslich in Acetonitril sowie Methylenchlorid, unlöslich in Äther.

$C_{33}H_{44}N_6O_6PS_6[C_6H_5F_5P]$  (1047.2) Ber. C 44.73 H 4.72 F 9.07 Gef. C 44.51 H 4.74 F 8.8

*Natrium-pentafluorphenylphosphat (5)*: Zu einer Suspension von 2.10 g (50.0 mMol) i. Ölpumpenvak. bei 150° vorgetrocknetem NaF in 20 ccm Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemp. während 1/2 Stde. eine Lösung von 13.8 g (75.0 mMol) frisch dest. Tetrafluorphenylphosphoran in 10 ccm Acetonitril getropft. Im Maße der fortschreitenden, leicht exothermen Reaktion löst sich der Bodenkörper auf. Die klare Lösung wird noch 1 Stde. nachgerührt, das Fluorophosphat **5** mit Äther ausgefällt, mittels einer Umkehrfritte abfiltriert, mit Methylenchlorid nachgewaschen und an der Ölpumpe unter gelindem Erwärmen mit einem Fön von restlichen Lösungsmittels Spuren befreit. Ausb. 9.05 g (80%, bezogen auf eingesetztes NaF). Amorph aussehende, farblose Festsubstanz, die extrem feuchtigkeitsempfindlich ist. Leichtlöslich in Acetonitril, unlöslich in weniger polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Äther.

$NaC_6H_5F_5P$  (226.1) Ber. F 42.02 Gef. F 41.3

Das Anion kann wie bei **4a** hydrolysiert werden.

*Chlor-tris(oxodimethylsulfuranylidenamino)-phosphoniumchlorid (6)*: Zu einer Lösung von 6.61 g (40.0 mMol) **2a** in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden bei 0° unter Rühren im Verlauf von 4 Stdn. 2.08 g (10 mMol)  $PCl_5$  in 50 ccm  $CCl_4$  getropft. Dabei fällt eine amorphe Festsubstanz aus. Man läßt die Suspension langsam auf Raumtemp. kommen, zieht das Lösungsmittel sowie das durch die Entsilylierungsreaktion entstandene Trimethylchlorosilan (Nachweis mittels Protonenkernelnresonanz) i. Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) ab und löst den Rückstand unter Rühren in gerade eben der notwendigen Menge siedendem Acetonitril. Nach 2 stdg. Kochen unter Rückfluß läßt man die klare Lösung langsam im Ölbad abkühlen. Es kristallisieren 2.68 g *Chlorphosphoniumsalz 6* aus, Schmp. 165°. Ausb. 2.68 g (71%, bezogen auf eingesetztes  $PCl_5$ ). Farblose, prismatische Kristalle, die selbst in der Hitze in Acetonitril nur mäßig löslich und in Äther unlöslich sind. Mit Wasser erfolgt nach Ausweis der Protonenkernelnresonanz bei der Meßtemp. von 38° langsame Zersetzung, in Methanol schnelle Methanolyse.

$C_6H_{18}ClN_3O_3PS_3Cl$  (378.3)

Ber. C 19.05 H 4.80 Cl 18.74 N 11.11 P 8.18 S 25.43

Gef. C 19.03 H 4.85 Cl 18.69 N 11.23 P 7.97 S 25.43

$^1H$ -NMR ( $CH_3CN-d_6$ ):  $SCH_3$   $\delta$  -3.45 ppm ( $J_{PNSCH} = 2.0$  Hz).

*Reaktion von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-S,S-dimethyl-sulfodiimid (2c) mit Phosphor-pentafluorid*: Entsprechend der Darstellung von **3a** und **b** werden bei Raumtemp. unter Magnet-rühren während ungefähr 2 Stdn. 3.15 g (25.0 mMol) vorkondensiertes  $PF_5$  in einem geschlossenen Reaktionssystem auf die Oberfläche einer Lösung von 5.91 g (25.0 mMol) **2c** in 100 ccm Acetonitril geleitet. **2c** soll  $^1H$ -NMR-spektroskopisch rein, d. h. frei von monosilyliertem Diimid, sein. Man läßt 5 Stdn. nachrühren, zieht das Lösungsmittel samt entstandenem Trimethylfluorsilan an der Ölpumpe bei vorgeschalteter Kühlfalle ab und digeriert den Rückstand zweimal mit je 100 ccm Äther, um das überschüss. **2c** herauszulösen. Als in der äther. Phase unlöslich verbleiben nach Entfernen der Lösungsmittelspuren im Feinvakuum 3.9 g (94%, bez. auf eingesetztes  $PF_5$ ) einer leicht gelblichen klebrig-zähen Festsubstanz (**7a**). Leichtlöslich in polaren aprotischen Polymerlösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriimid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Nitromethan.

$\{C_3H_9FN_3PS_{1.5}PF_6\}_n$  (330.2 mit  $n = 1$ ) Ber. F 40.28  $PF_6^\ominus$  43.91 Gef. F 41.5  $PF_6^\ominus$  44.8

$^{19}F$ -NMR ( $CH_3CN$ ):  $PF_6^\ominus$ : F  $\delta$  +73.5 ppm ( $J_{PF} = 713$  Hz).

Mit Wasser erfolgte analog dem Fluorphosphonium-Kation von **3a** nach  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopischer Untersuchung sofortige Hydrolyse des Polymer-Kations zum *Phosphorsäuremonofluorid*, während das Hexafluorophosphat-Anion unter diesen Bedingungen stabil bleibt.

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $(\text{HO})_2\text{P}(\text{O})\text{F}$ : F  $\delta + 80.7$  ppm ( $J_{\text{PF}} = 976$  Hz).  $\text{PF}_6^-$ : F  $\delta + 69.7$  ppm ( $J_{\text{PF}} = 725$  Hz).

*Reaktion von N,N'-Bis(trimethylsilyl)-S,S-dimethyl-sulfodiimid (2c) mit Tetrafluorphenylphosphoran*: Zu einer Lösung von 4.73 g (20.0 mMol) spektroskopisch reinem **2c** in 50 ccm Methylenchlorid werden unter Rühren bei Raumtemp. langsam 3.68 g (20.0 mMol) in 50 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstes frisch dest. *Fluorphosphoran* getropft. Nach einer kurzen Induktionsperiode fällt eine farblose amorphe Festsubstanz aus. Die Methylenchlorid-Suspension wird über Nacht nachgerührt, das *Polymer* **7b** abgefrittet und mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Nach Entfernen von Lösungsmittelsuren i. Hochvak. durch gelindes Erwärmen mit einem Fön werden 4.11 g (92%, bezogen auf eingesetztes Fluorphosphoran) Substanz erhalten. Feuchtigkeitsempfindliche, nicht sublimierbare Festsubstanz, leichtlöslich in Acetonitril.  $\{\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{PS}_{1.5}\}\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_5\text{P}\}_n$  (446.4 mit  $n = 1$ ) Ber. F 21.28 Gef. F 22.0

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Kernresonanzspektrum von **7b** zeigt das typische Dublett-Quintett-Muster des im Pentafluorphenylphosphat-Ion vorliegenden  $\text{AB}_4\text{X}$ -Systems, dessen  $\delta$ -Werte und Kopplungsdaten mit denen der Tab. 3 übereinstimmen.

Nach Hydrolyse von **7b** mit verd. *Kalilauge* läßt sich freies *Diimid* über seine *N,N'*-Dijodverbindung<sup>3)</sup> eindeutig qualitativ nachweisen.

*N-Trimethylsilyl-dimethylphenylphosphinimin (8b)*: Eine Lösung von 13.8 g (100 mMol) *Dimethylphenylphosphin* und 12.7 g (110 mMol) *Trimethylsilylazid* wird unter Rühren langsam während 5 Stdn. auf  $140^\circ$  Badtemp. bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Fraktionierte Destillation i. Hochvak. ergibt 21.7 g (96%) eines farblosen hydrolyseempfindlichen Öls vom Sdp.<sub>0.04</sub>  $56^\circ$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{NPSi}$  (225.3) Ber. C 58.63 H 8.95 Gef. C 58.58 H 9.25

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\text{SiCH}_3$   $\delta$  0.00 ppm,  $\text{PCH}_3$   $-1.57$  ( $J_{\text{PCH}} = 13$  Hz),  $\text{C}_6\text{H}_5$   $-7.30$  bis  $-7.92$ .

*Difluor-bis(triphenylphosphoranylidenamino)-phosphonium-hexafluorophosphat (9)*: Analog der Darstellung von **3a** und **b** werden bei Raumtemp. unter intensivem Rühren 2.52 g (20.0 mMol) vorkondensiertes  $\text{PF}_5$  während ungefähr 1 Stde. auf die Oberfläche einer Lösung von 14.0 g (40.0 mMol) **8a** in 125 ccm Äther geleitet. Das  $\text{PF}_5$  wird sofort unter Abscheidung einer weißen amorphen Festsubstanz absorbiert. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird die Suspension über Nacht nachgerührt, da noch leichte Niederschlagsbildung aus der äther. Phase heraus zu beobachten ist. Abfritten und Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther zur Abtrennung von Nebenprodukten ergeben 6.45 g (84%) farbloses *Phosphonium* **9** vom Schmp.  $230^\circ$ . Große prismatische Kristalle (Acetonitril) von geringer hydrolytischer Empfindlichkeit, die in Methylenchlorid sehr gut, in Acetonitril in der Kälte mäßig und in Äther nicht löslich sind.

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{F}_2\text{N}_2\text{P}_3\text{PF}_6$  (766.5) Ber. C 56.40 H 3.94 F 19.82 N 3.65 P 16.16  
Gef. C 56.58 H 4.04 F 19.7 N 3.60 P 16.19

*Fluor-phenyl-bis(triphenylphosphoranylidenamino)-phosphonium-pentafluorphenylphosphat (10)*: Zu 14.0 g (40.0 mMol) *N-Trimethylsilyl-triphenylphosphinimin (8a)* in 125 ccm Äther wird innerhalb von 3 Stdn. bei Raumtemp. unter Magnetführen eine Lösung von 3.68 g (20 mMol) *Tetrafluorphenylphosphoran* in 50 ccm Äther getropft. Die sofort einsetzende ölige Trübung verfestigt sich während 24stdg. Nachrührens zu einer farblosen Suspension.

Abfritten und wiederholtes Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther oder Methylenchlorid/Äther zur Abtrennung von Spuren Monosubstitutionsprodukt ergeben 8.60 g (97%) feinkristalline Festsubstanz vom Schmp. 196°. Farblose, stäbchenförmige, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle (aus Acetonitril/Äther), leichtlöslich in Methylenchlorid und siedendem Acetonitril, löslich in kaltem Acetonitril, unlöslich in Äther und Petroläther.

$C_{42}H_{35}FN_2P_3]C_6H_5F_5P$  (882.6) Ber. C 65.31 H 4.57 F 12.91 N 3.17 P 14.03  
Gef. C 65.10 H 4.57 F 12.94 N 3.14 P 13.78

*Difluor-phenyl-(dimethylphenylphosphoranylidenamino)-phosphonium-pentafluorophenylphosphat (11b)*: Zu 11.1 g (60.0 mMol) *Tetrafluorphenylphosphoran* in 50 ccm Äther wird bei  $-78^\circ$  unter intensivem Magnetrühren während 4 Std. langsam eine Lösung von 6.76 g (30.0 mMol) **8b** in 50 ccm Äther getropft. An der Eintropfstelle fällt eine farblose Substanz aus. Man läßt die Suspension unter zeitweiligem Aufrühren auf Raumtemp. kommen und filtriert den Niederschlag ab. Zweimaliges Waschen mit je 50 ccm Äther ergeben nach Entfernen der Lösungsmittelsuren i. Hochvak. 14.1 g (94%) spektroskopisch reines *Difluorphosphoniumsalz 11b*. Feinkristalline Festsubstanz von extremer Hydrolyseanfälligkeit, die zu spektroskopischen Untersuchungen im Stickstoffsack abgefüllt werden muß, da selbst im Argonstrom partielle Hydrolyse eintritt; leichtlöslich in Acetonitril.

$C_{14}H_{16}F_2NP_2]C_6H_5F_5P$  (501.3) Ber. F 26.53 Gef. F 27.02

[55/72]