

Darstellung, Struktur und radikalischer Zerfall von zwei bicyclischen Phosphortrischwefelpentanitrid-Ringverbindungen

Rolf Appel*, Ingo Ruppert, Roland Milker und Volker Bastian¹⁾

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn.
D-5300 Bonn 1, Max-Planck-Straße

Eingegangen am 16. Juli 1973

Das disilylierte Schwefel(IV)-diimid **1** kondensiert mit Fluorphosphoranen $\text{Ph}_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 0, 1$) unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung zu den bicyclischen Phosphortrischwefelpentanitrid-Ringsystemen **3a, b**. Ihre thermische Zersetzung liefert u. a. Tetraschwefeltetranitrid und SN_2^- -Anionoradikale in hoher Konzentration. Es wird versucht, durch NMR-, ESR- und massenspektroskopische Methoden Voraussagen über die Struktur der neuen Heterocyclen zu machen.

Synthesis, Structure, and Decomposition via Radicals of Two Bicyclic Phosphorustrisulfurpenta-nitride Compounds

The disilylated sulfur(IV) diimide **1** condenses with fluorophosphoranes $\text{Ph}_n\text{PF}_{5-n}$ ($n = 0, 1$) to give trimethylfluorosilane and the bicyclic phosphorustrisulfurpenta-nitride compounds **3a, b**. Their thermal decomposition yields tetrasulfuretetranitride and SN_2^- -radical anions in high yield. The structure is discussed by means of n.m.r., e.s.r., and mass spectrometric methods.

In Fortsetzung unserer Versuche aus mono- bzw. bifunktionellen Phosphor- oder Schwefelimiden mit Phosphor(V)-halogeniden unter P–N-Verknüpfung offenkettige bzw. cyclische Heteroatomsequenzen²⁾ aufzubauen, haben wir jetzt die Reaktion von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)-diimid (**1**) mit Fluorphosphoranen untersucht.

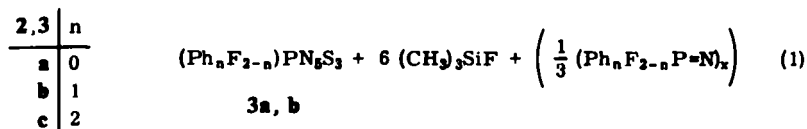
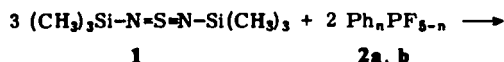
Während bifunktionelle Iminophosphorane³⁾ und Sulfurane²⁾ der Koordinationszahl 4 am Schwefel hierbei monocyclische oder vernetzte Aminophosphonium-Salze bilden, reagieren Phosphorpentafluorid (**2a**) und Tetrafluorphenylphosphoran (**2b**) bei –10 bis 0°C mit in Äther vorgelegtem **1** unter intensiver Rotfärbung der Reaktionslösung zu den ungeladenen Phosphorschwefelnitrid-Heterocyclen **3a** und **b**. Sie können nach Abziehen des Lösungsmittels und Trimethylfluorsilans durch Vakuumsublimation von den außerdem entstehenden Phosphazene-Verbindungen abgetrennt werden. In reiner Form bilden **3a, b** gelbe spießförmige Kristalle, die sich bei Raumtemperatur bereits langsam zersetzen. **3a** wurde kürzlich auch von *Roesky* und *Petersen*⁴⁾ erhalten.

¹⁾ 52. Mittell. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 51. Mittell.: *F. Knoll, H. L. Anagnostopoulos* und *R. Appel*, Chem. Ber. **106**, 2089 (1973).

²⁾ *R. Appel, I. Ruppert* und *F. Knoll*, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).

³⁾ *R. Appel* und *I. Ruppert*, 53. Mittell. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

⁴⁾ *H. W. Roesky* und *O. Petersen*, *Angew. Chem.* **85**, 413 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).



Ihre Zusammensetzung wurde durch vollständige Elementaranalyse, die Molekülmasse des weniger hydrolyseempfindlichen **3b** durch kryoskopische Messungen in Benzol gesichert.

Die massenspektrometrisch bestimmte scheinbare Molekülmasse von **3a** und **b** ließ sich zunächst nicht mit dem gefundenen Atomverhältnis in Einklang bringen, da beide Bicyclen durch Elektronenstoßionisierung eine SN_2 -Einheit eliminieren. Hierdurch wird als Ion mit der höchsten Massenzahl erst die des Fragment-Ions $\text{M}^+ - \text{SN}_2$ deutlich registrierbar (s. MS von **3a** und **b** im exp. Teil) und somit als Molekülmasse die des 6gliedrigen Dithia-triazaphosphorin-Ringsystems **4a, b** vorgetäuscht.

Das durch Halosilankondensation entstehende Trimethylfluorsilan wurde ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert. Hinweise auf das Vorliegen polymerer Phosphazen-Verbindungen (entsprechend Gl. (1)) lieferte die massenspektrometrische Untersuchung des von leichtflüchtigen Anteilen befreiten Reaktionsrückstandes (rotbraunes viskoses Öl bis Festsubstanz) im Direkteinlaß. Im MS zeigen sich deutlich $\text{PhP}(\text{F})\text{N}$ -Fragment-Ionen hoher Masse, wie sie bei der Zersetzung polymerer Phosphazen-Systeme zu erwarten sind. Ferner konnten Spuren S_4N_4 sowie weitere nicht identifizierte S,N,P-Heterosysteme in geringer Menge nachgewiesen werden.

Während bei den Umsetzungen von PF_5 und PhPF_4 die in Gl. (1) formulierten Phosphazen-Verbindungen nicht in definierter Form isoliert werden konnten, gelang dies bei der entsprechenden Umsetzung von **1** mit Ph_2PF_3 (**2c**). Wegen der deutlich abgeschwächten Reaktivität des Trifluordiphenylphosphorans erfordert die Umsetzung aber höhere Temperatur und längere Reaktionszeit. Im Verlauf einer 14 tägigen Einwirkung von **2c** auf überschüssiges **1** bei Raumtemperatur konnte ^1H -NMR-spektroskopisch durch Integration der Signalintensitäten von **1** und Trimethylfluorsilan eine Umsetzung im Molverhältnis 3:2 entsprechend den stöchiometrischen Faktoren von Gl. (1) ermittelt werden. Aus dem festen Rückstand dieser Umsetzung ließ sich trimeres Hexaphenylcyclotriphosphazen ($n = 2, x = 3$) isolieren, das IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowie durch Misch-Schmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert werden konnte.

Es gelang allerdings bei dieser Umsetzung noch nicht, den bicyclischen Phosphor-trischwefelpentanitrid-Ring **3c** zu isolieren, was wahrscheinlich auf die geringe Thermostabilität der Substanz und die lange Reaktionszeit zurückzuführen ist. Die sonstigen präparativen und spektroskopischen Befunde, einschließlich dem Farbverhalten während der Reaktion, sprechen jedoch dafür, daß auch **2c** nach Gl. (1) substituiert wird.

NMR-Spektren und Struktur von 3a, b

Das ^{19}F -NMR-Spektrum des difluorierten Phosphortrischwefelpentanitrids **3a** besteht aus 2 intensitätsgleichen Dubletts mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten $J(\text{PF}^1)$, $J(\text{PF}^2)$. Die einzelnen Dublett-Linien wiederum sind jeweils mit derselben Feinkopplungskonstanten $J(\text{F}^1, \text{F}^2)$ aufgespalten, so daß insgesamt ein 8-Linien-Spektrum resultiert. Hieraus ergibt sich, daß zwei nicht äquivalente Fluoratome (F^1 , F^2) am Phosphoratom gebunden sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt entsprechend 2 Dubletts, deren Kopplungskonstanten $J(\text{F}^1, \text{P})$, $J(\text{F}^2, \text{P})$ in erster Näherung mit den aus dem ^{19}F -Resonanzspektrum ablesbaren übereinstimmen.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des gemischt substituierten **3b** wird durch Kopplung des Phosphoratoms mit dem einen nur noch vorhandenen Fluoratom ein Dublett und entsprechend im ^{31}P -NMR-Spektrum — bedingt durch die gleichen Kernspinqnantenzahlen von $I_{\text{P}, \text{F}} = 1/2$ — ebenfalls ein Dublett registriert. Die Kernspinwechselwirkung der Protonen des phosphorständigen Phenylrestes wurde während der ^{31}P -NMR-spektroskopischen Messung durch Synchron-Sweep-Entkopplung eliminiert. Eine Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten zeigt Tab. 1.

Tab. 1. ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Parameter von **3a** und **b** in gesättigter benzolischer Lösung^{a)}

	δ (ppm)	^{19}F -NMR J (Hz)	Multi- plizität	δ (ppm)	^{31}P -NMR J (Hz)	Multi- plizität
3a	$\text{F}^1 + 48.9$	(PF ¹) 1005	dd	P + 11.5	(F ¹ P) 965	dd
	$\text{F}^2 + 87.2$	(PF ²) 930	dd		(F ² P) 890	
		(F ¹ F ²) 85				
3b	F + 43.4	(PF) 1095	d	P + 10.1	(FP) 1050	d

^{a)} Sonstige Aufnahmebedingungen s. exp. Teil.

Auf Grund der NMR-spektroskopischen Befunde kommen für **3a, b** die Strukturen A oder B in Betracht. An Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß beide bicyclischen Ringsysteme spannungsfrei zusammengesetzt werden können und in **3a** bei A und B die Fluoratome magnetisch nicht äquivalent sind. In A sind die Fluoratome durch ihre *exo*- bzw. *endo*-Stellung bezüglich des käfigartigen Phosphortrischwefelpentanitrid-Gerüsts verschieden, in B durch die axiale bzw. äquatoriale Position am penta-kordinierten Phosphoran-Phosphor.

Roesky und Petersen⁴⁾ diskutieren unter Heranziehung der NMR-spektroskopischen Untersuchungen an **3a** lediglich die Phosphoran-Struktur B. Wir kommen — gestützt auf den Vergleich der NMR-Spektren von **3a** und **b** sowie auf ESR-Untersuchungen an beiden Substanzen — zu dem Resultat, daß B zwar nicht völlig ausgeschlossen werden kann, Strukturvorschlag A aber die experimentellen Befunde besser zu erklären vermag.

Bei Annahme einer Phosphoran-Struktur gemäß B ergeben sich Schwierigkeiten bei der vergleichenden Zuordnung der Fluorsignale von **3a** und **b** zu diskreten Positionen an der trigonalen Bipyramide. In Trifluorphosphoranen mit unterschiedlichen Fluoratomen ist die äquatoriale (PF)-Kopplungskonstante (>900 Hz) normalerweise

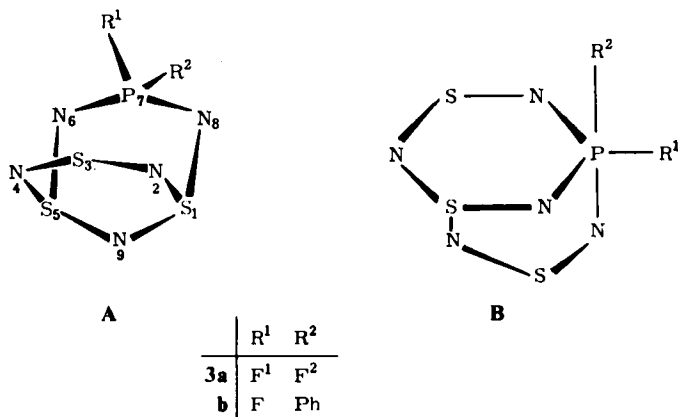


Abb. 1. Strukturvorschläge für die bicyclischen Ringsysteme **3a** und **b**

100 bis 200 Hz größer als die axiale⁵⁾. Demnach sollte in **3a** das Fluoratom F¹ mit einer Kopplungskonstanten $J(\text{PF}^1)$ von 1005 Hz die äquatoriale, F² mit $J(\text{PF}^2)$ von 930 Hz die axiale Lage am 5-bindigen Phosphoratom einnehmen. Werden nun die ¹⁹F-NMR-Spektren von **3a** und **b** hinsichtlich Verschiebungswerten und Kopplungskonstanten (s. Tab. 1) verglichen, so resultiert hieraus, daß das in **3b** durch die Phenylsubstitution einzig noch verbleibende Fluoratom ($J(\text{PF}) = 1095$ Hz) äquatorial angeordnet sein muß. Hierfür sind jedoch, wie durch die Kopplungskonstante >1000 Hz nahegelegt wird, nur 2 Beispiele spirocyclischer Monofluorphosphorane literaturbekannt⁵⁾, in denen das Fluoratom in eine äquatoriale Position gezwungen wird. **3b** unterliegt jedoch nicht diesen sterischen Einschränkungen, wie am Molekülmodell durch wechselseitigen Austausch von Fluoratom gegen Phenylrest gezeigt werden kann. Eine äquatoriale Fluorlage entgegen den allgemeinen stereochemischen Regeln am trigonal bipyramidalen Phosphor ist somit zumindest sehr fraglich. Der ¹⁹F-NMR-spektroskopische Vergleich von **3a** und **b** führt also zu der Aussage, daß entweder die konventionelle Zuordnung auf Grund der Kopplungskonstanten in diesem Fall irreführend bzw. ein struktureller Sonderfall in **3b** vorliegt oder Struktur **B** nicht zutrifft.

ESR-Spektroskopische Untersuchungen

Die tiefrote Farbe der Reaktionslösung, das Schmelzpunktverhalten der Bicyclen und die massenspektrometrisch nachweisbare SN₂-Eliminierung veranlaßten uns, an **3a** und **b** Untersuchungen auf eventuell gebildete Radikalspezies mit Hilfe der paramagnetischen Elektronenspinresonanz vorzunehmen.

Die ESR-Spektren der bei Raumtemperatur in Lösung gebrachten Phosphor-schwefelnitrid-Ringe **3a** und **b** bestehen aus 5 äquidistanten Linien mit einem ungefähren Intensitätsverhältnis von 1:2:3:2:1 (s. Abb. 2).

Während sich in der hellroten Lösung bei 25°C nur ein relativ schwaches, jedoch deutlich vom Untergrund differenzierbares Quintett registrieren läßt, bewirkt eine

⁵⁾ G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*, 1. Aufl., Bd. 3, S. 236, Wiley-Interscience, New York 1972.

kurzzeitige Erwärmung auf 60°C eine starke Farbvertiefung und eine Intensitätssteigerung der Signalgruppe. Beide Bicyclen zeigen gleiches ESR-spektroskopisches Verhalten, d.h. in den verschiedenen getesteten sauerstofffreien Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Benzol oder 1,2-Dimethoxyäthan nach Kopplungskonstante und g -Faktor identische Radikalspektren.

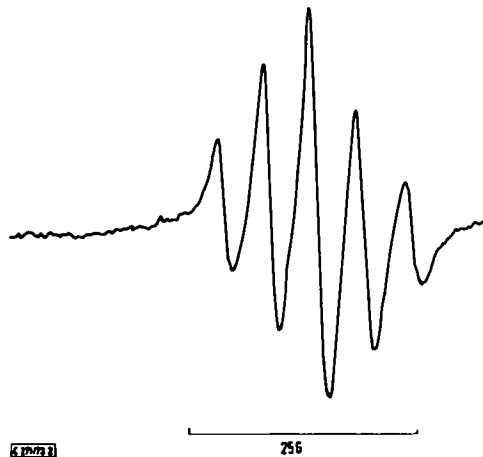
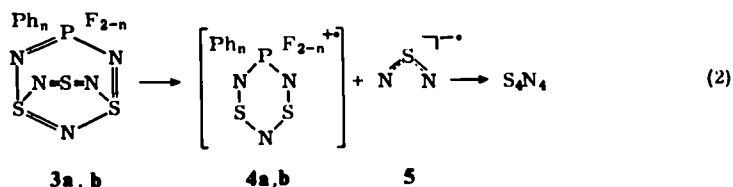


Abb. 2. ESR-Spektrum des durch thermische Zersetzung von **3a** entstandenen SN_2 -Radikalanions in 1,2-Dimethoxyäthan

Die registrierbare, aus 5 Linien bestehende Hyperfeinstruktur könnte von 4 chemisch äquivalenten Protonen (z. B. Phenylprotonen von **3b**) oder 2 gleichartigen ESR-aktiven ^{14}N -Kernen herrühren. Die erste Möglichkeit entfällt mit Sicherheit, da der perfluorierte Bicyclus **3a** bei gleichem Spektrum nach der Synthese keine Protonen enthält. Ferner müßten 4 äquivalente Protonen eine Hyperfeinstruktur mit dem Flächenverhältnis 1:4:6:4:1 bedingen. Die in Abb. 2 wiedergegebene (1:2:3:2:1)-Hyperfeinstruktur kann daher nur von einem Radikal mit 2 magnetisch äquivalenten ^{14}N -Kernen stammen. Der Befund, daß das gleiche ESR-Signal bei der Zersetzung von **3a** und **b** auftritt, legt es nahe, eine Abspaltung der SN_2 -Brücke als Schwefeldinitrid-Radikalanion im Sinne von Gl. (2) anzunehmen.



Diese Annahme wird dadurch erhärtet, daß *Chapman* und *Massey*⁶⁾ durch Behandlung von Dischwefeldinitrid, S_2N_2 , mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan ein elektrolytisch gesichertes Radikalanion mit nahezu übereinstimmenden Kopplungs- und g -Faktorparametern darstellen konnten. Obwohl die Autoren auf Grund der Synthesebedin-

⁶⁾ *D. Chapman* und *A. G. Massey*, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1291 (1962).

gungen — Reduktion des S_2N_2 mit Alkalimetall — keine eindeutige Zuordnung vornehmen und Radikalanionen mit mehreren Schwefelatomen, z.B. einen $S_2N_2^{\cdot -}$ -Vierring nicht ausschließen konnten, halten wir beide Radikalanionen wegen der guten Übereinstimmung für identisch.

Ferner liegt der Zahlenwert der isotropen Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstanten der ^{14}N -Atomkerne mit $a_N = 5.16 \pm 0.05$ Gauss in der durch Vergleich mit anderen gesicherten, binären SN-Radikalspezies zu erwartenden Größenordnung (s. Tab. 2).

Tab. 2. ESR-Spektroskopischer Vergleich binärer Schwefel-Stickstoff-Radikale^{a)}

SN-Radikal	Multiplizität der Hyperfeinstruktur	Kopplungskonstante a_N (Gauss)	g -Faktor	Lit.
$S_4N_4^{\cdot -}$	9	1.185 ± 0.001	2.0006 ± 0.0001	7)
$SN_2^{\cdot -}$	5	5.16 ± 0.05	2.0105 ± 0.0005	
		5.29 ± 0.03	2.008 ± 0.002	6)
$S_2N_2^{\cdot +}$	5	3.21	2.0107	8)
SN \cdot	3	12.60 ± 0.05	2.0067 ± 0.0005	

^{a)} Diese Tabelle gibt den unseres Wissens neuesten Zuordnungsstand ESR-Signal/Radikalstruktur wieder. Die ursprünglich von Chapman und Massey⁶⁾ beobachteten ESR-Spektren von $S_4N_4^{\cdot -}$, $SN_2^{\cdot +}$ und SN \cdot werden auf Grund ausgedehnter Untersuchungen angeführter Literatur^{7,8)} anderen Radikalsystemen zugeschrieben.

Das nach Gl. (2) zum SN_2 -Radikalanion formulierte komplementäre Radikalkation **4a** bzw. **b** ist ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Seine intermediäre Bildung wird aber durch die massenspektrometrischen Untersuchungen wahrscheinlich gemacht. Wir nehmen an, daß nach Elektronenstoßionisation das Molekül-Ion eine neutrale SN_2 -Einheit zum Dithiatriazaphosphorin-Radikalkation abspaltet. Hierdurch wird als höchste Masse $M^+ - SN_2$, d.h. **4a** bzw. **b** registrierbar und das Fehlen eines Fragment-Ions $SN_2^{\cdot +}$ ($m/e = 60$) erklärt. Massen- und ESR-spektroskopische Ergebnisse stehen also mit dieser Deutung in Übereinstimmung.

Als eines der Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung von **3a** und **b** konnte Tetraschwefeltretanitrid isoliert und durch vergleichende IR- und Massenspektrometrie mit einer authentischen Probe identifiziert werden. Ob die Bildung von S_4N_4 aus dem binären SN_2 -Radikal **5** oder dem Phosphoniumradikal **4a** bzw. **b** durch sukzessive SN-Eliminierung über SN-Neutralradikale erfolgt, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Interessanterweise ließ sich nach 12stdg. Erwärmen von **3b** auf 80°C in Benzol ein von einem 1:1:1-Hyperfeinstruktur-Triplett bei höherem Feld überlagertes $SN_2^{\cdot -}$ -Quintett aufnehmen. Dieses 3-Linien-Signal mit der Kopplungskonstanten von $a_N = 12.60$ Gauss (s. Tab. 2) kann einem SN-Radikal zugeordnet werden. **3b** weist, schon als Festsubstanz bei 30°C vermessen, ein Singulett mit dem g -Faktor des Diphenylpicrylhydrazyls (DPPH) auf, das bei dieser Aufnahmeart wegen des Anisotropie-Effektes nicht weiter aufgelöst ist. Danach tritt die thermische Zersetzung selbst in festem Zustand bei Raumtemperatur in bedeutendem Maße ein, weshalb die Verbindungen auch nur bei tiefer Temperatur lagerstabil sind.

7) R. A. Meinzer, D. W. Pratt und R. J. Myers, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6623 (1969).

8) S. A. Lipp, J. J. Chang und W. L. Jolly, Inorg. Chem. **9**, 1970 (1970).

Die hohe registrierbare Radikalintensität und ihr unter Luftabschluß über Tage hinaus verfolgbares Abklingen findet ihre Erklärung in der dosierenden SN_2 -Donatoreigenschaft der verbrückten Heterocyclen **3a** und **b**. Offenbar bildet sich durch Kombination der Auf- und Abbaureaktion eine quasi-stationäre Radikalkonzentration aus.

Durch die im Vergleich zum gasförmigen Phosphorpentafluorid leichtere Handhabung des flüssigen Fluororganylphosphorans **2b** war es möglich, die Umsetzung von **2b** mit dem silylierten Diimid **1** auch direkt im ESR-Spektrometer zu verfolgen. Die hierbei spontan nachweisbare hohe SN_2 -Radikalanion-Konzentration deutet auf einen Reaktionsmechanismus über Radikalspezies hin, selbst wenn man eine gewisse Zersetzung von schon gebildetem **3b** nach Gl. (2) berücksichtigt. Diese Annahme wird durch die ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsuntersuchung bekräftigt. Trotz Synchron-Sweep-Entkopplung der Protonen des an den Phosphor gebundenen Phenylringes lassen sich nur Signale nicht identifizierbarer Phosphorzwischenprodukte ungewöhnlich großer Halbwertsbreite registrieren, was auf eine Beeinflussung der Phosphorkernrelaxation durch die Spindichte des ungepaarten Elektrons zurückgeführt werden kann.

Abschließend sei noch bemerkt, daß auch bei der Umsetzung von Trifluordiphenylphosphoran (**2c**) mit **1** SN_2 -Radikalanionen mit gerade noch registrierbarer Signalintensität ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten; ein weiterer Punkt, der die erwähnte Reaktionsanalogie zu **2a** und **b** erhärtet.

Völlige Sicherheit über die Struktur des interessanten Phosphortrischwefelpentanitrid-Ringes wird zweifellos erst eine in Angriff genommene Röntgenstrukturuntersuchung geben können, da die Abspaltung des SN_2 -Radikalanions aus der Phosphoran-Struktur **B** ebenfalls — wenn auch weniger leicht — möglich erscheint.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung des ESR-Spektrometers, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Analytische und spektroskopische Untersuchungen: Die Mikroanalysen führte das Laboratorium I. Beetz, Kronach/Obfr., durch. — Die nicht korr. Schmp. wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi, Flawil/Schweiz, in unter Argon beschickten, abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. — Zur Aufnahme der IR-Spektren stand das hochauflösende IR-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Typ 325, zur Verfügung. — Die massenspektroskopischen Untersuchungen erfolgten mit der kombinierten GC-MS-Einheit der Fa. LKB Produkter, Bromma/Schweden, Typ 9000 S, mit Hochauflösungseinrichtung. Die Massenspektren wurden im Direkteinlaß nach der Elektronenstoßmethode registriert. — Die 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Spektrographen der Fa. Varian Associates, Typ A 56/60, bei Feldsweep und externem Protonen-Lock, die ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Gerät der Fa. Jeol, Typ C 60/HL, mit Synchron-Sweep-Protonen-Entkopplungseinrichtung bei Feldsweep und externem Protonen-Hetero-Lock aufgenommen. Als Referenzsubstanzen dienten intern im Protonenbereich bei 60 MHz Tetramethylsilan, im Fluorbereich bei 56.4 MHz Fluortrichlormethan und extern im Phosphorbereich bei 24 MHz 85proz. Phosphorsäure. Positive Vorzeichen gelten allgemein für Verschiebungen zu höheren Feldstärken, bezogen auf den jeweiligen Standard. — Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian V-4502 EPR-Spektro-

meter im X-Band bei 100 KHz Modulationsfrequenz aufgezeichnet. Die Rotating Cavity V-4533 war mit der variablen Temperiereinrichtung V-4557 verbunden. Die *g*-Faktoren wurden gemessen, indem das Spektrum mit dem Signal von festem Diphenylpikrylhydrazyl überlagert wurde. Die Kopplungskonstanten wurden durch Vergleich mit „Fremy's Salz“ $[\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$ ermittelt, dessen Spektrum zunächst unter gleichen Bedingungen aufgenommen worden war.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit des silylierten Schwefel(IV)-diimids, der Phosphor(V)-fluoride sowie der verbrückten Bicyclen 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 Argon belüftet. Die Reaktionsgefäße werden im Argon-Gegenstrom beschickt, flüssige Verbindungen mit Kunststoff-Injektionspritzen dosiert, Lösungsmittel in Umlauf-Destillationsapparaturen nach gebräuchlichen Trocknungsverfahren absolutiert und direkt in die Reaktionsgefäße eindestilliert. Zu spektroskopischen Untersuchungen wurden die dargestellten Verbindungen in einem mit nachgereinigtem Argon gefüllten „Handschuh-Sack“⁹⁾ gehandhabt.

Ausgangsmaterialien: *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefel(IV)diimid (**1**)¹⁰⁾, Tetraschwefeltrianitrid¹¹⁾ sowie 2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)¹²⁾ als spektroskopische Vergleichspräparate, Tetrafluorphenylphosphoran (**2b**)¹³⁾ und Trifluordiphenylphosphoran (**2c**)¹³⁾ stellten wir nach Literaturangaben dar. Phosphorpentafluorid (**2a**)¹⁴⁾ wurde im Handel bezogen.

7,7-Difluor-1,3,5-trithia(IV)-2,4,6,8,9-pentaaza-7-phospha(V)-bicyclo[3.3.1]nonan (3a): Zur exakten Dosierung wird Phosphorpentafluorid (**2a**) aus der Stahlflasche in eine nachgeschaltete, ausgewogene Meßkapillare i. Vak. vorkondensiert. Diese taucht in ein Kältebad aus flüssigem N₂ ein. Ein Quecksilberübermanometer im Seitenschluß zur Kapillare erlaubt die Überwachung des Kondensationsvorganges sowie des Verbrauchs gasförmigen **2a** während der nachfolgenden Umsetzung im geschlossenen System. Die Gasmenge wird aus der Gewichtszunahme der Kühlfalle ermittelt.

9.30 g (73.8 mmol) in der angeführten Weise vorkondensiertes **2a** werden bei -78°C (Methanol/Trockeneis-Kältemischung) unter dem Dampfdruck des Lösungsmittels während ca. $\frac{1}{2}$ h unter Magnetrühren auf die Oberfläche einer Lösung von 16.8 g (81.4 mmol) Schwefeldiimid **1** in 100 ml Äther geleitet. Die entstehende farblose bis leicht gelbliche Suspension wird 1 h bei dieser Temp. belassen und dann langsam unter Rühren während ca. 3 h auf Raumtemp. erwärmt. Bei einer Kühlbadtemp. zwischen -10 und 0°C ist eine gelinde Reaktion unter Auflösung des farblosen Niederschlags zu beobachten, die sich im Maße fortschreitender Umsetzung zu einem tiefen Dunkelrot intensiviert. Man läßt ca. 6 h nachrühren, wobei sich eine geringe Menge rotschwarzen Reaktionsschlammes (nach MS: **3a** und Spuren S₄N₄) absondert. Anschließend wird das Lösungsmittel Äther sowie das leichtflüchtige Trimethylfluorsilan an der Ölpumpe bei vorgeschalteter Kühlfalle (flüssiges N₂) unter Magnetrührung langsam abgezogen (NMR-spektroskopischer Nachweis von (CH₃)₃SiF im Kondensat: ¹H-NMR (Ät₂O): $\delta -0.22$ ppm (d, CH₃), $J(^{19}\text{F}\text{-SiC-}^1\text{H}) = 7.3$ Hz. ¹⁹F-NMR (Ät₂O): $\delta +157.0$ ppm (Dezett), $J(^1\text{H}\text{-CSi-}^{19}\text{F}) = 7.2$ Hz.

⁹⁾ Instruments for Research a Industry, Cheltenham, Penna., USA.

¹⁰⁾ O. J. Scherer und R. Wies, Z. Naturforsch. **25B**, 1486 (1970).

¹¹⁾ M. Becke-Goehring, Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, 1. Aufl., S. 144, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

¹²⁾ R. Appel und G. Saleh, Chem. Ber. **106**, 3455 (1973).

¹³⁾ R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 410 (1964).

¹⁴⁾ Matheson Co., Inc., USA.

Der rotschwarze Rückstand wird zunächst 12 h bei Raumtemp./0.1 Torr (reines **3a**), dann 12 h bei 40°C Badtemp. fraktioniert sublimiert. Resublimation dieses zweiten rötlich-schwarzen Anteils bei Raumtemp. ergibt bis auf geringen dunklen Rückstand **3a** in langspießigen, gelben Kristallen. Ausb. 1.53 g (27%, bezogen auf eingesetztes Imid **1**). Bedingt durch die hohe Flüchtigkeit von **3a** lassen sich Ausbeuteverluste bei der Reinigung durch Sublimation nur durch eine wirksame Kühlfingerzone (Wasserkühlung) vermeiden. **3a** ist in aprotischen Lösungsmitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther, Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyäthan unter Rotfärbung bei Raumtemp. weitgehend ohne Zersetzung gut löslich, unter Schwärzung extrem hydrolyseanfällig. Wegen seiner schon bei Raumtemp. beobachtbaren thermischen Instabilität (die gelben Kristalle nehmen langsam eine rötliche Farbe an) muß **3a** möglichst tiefgekühlt aufbewahrt werden. Schmp.-Verhalten: Gut ausgebildete Kristalle von **3a** schmelzen scharf bei 52–53°C. Die anfangs rotbraune Schmelze nimmt bei weiterem Aufheizen unter Zersetzung eine blauviolette Farbe an und es scheiden sich – deutlicher sichtbar nach erfolgter Abkühlung – rötliche Kristalle von S_4N_4 ab.

IR (KBr): 1183 sst, 1175 sst (Schulter), 1140 sst, 1000 st, 958 st, 936 sst, 833 st, 727 st, 703 st, 660 st, 600 s, 565 st, 480 s (Schulter), 455 st, 430 $s\text{ cm}^{-1}$. – NMR (C_6H_6): s. Tab. 1.

MS (70 eV, Probentemp. 30°C, Ionenquellentemp. 270°C): Wegen des hohen Dampfdrucks von **3a** wurde ein langspießiger Kristall in ein Schmp.-Röhrchen eingeführt, dieses vorsichtig zu einer Kapillare ausgezogen und in dem Glastiegel der direkten Probenezuführung befestigt. Die kapillare Verengung bewirkt eine langsame, konstante Dosierung von **3a**, ohne daß das Hochvak. der Ionenquelle zusammenbricht. Ferner wird durch diese Art der Probenezuführung die thermische Zersetzung von **3a** vor der eigentlichen Ionisierung, die bei Verwendung eines indirekten Einlaßsystems weitgehend eintritt, auf ein Minimum reduziert. Sämtliche Fragment-Ionen >5% relativer Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%), sind erfaßt. Isotopensignale werden nicht angegeben. $m/e = 175$ (12%, $M^+ - SN_2$), 161 (100%, $F_2PN_2S_2$), 129 (10%, F_2PNSN), 115 (40%, F_2PNS), 78 (11%, S_2N), 69 (35%, PF_2), 64 (8%, FPN), 50 (6%, PF), 46 (73%, SN).

ESR (1,2-Dimethoxyäthan): Nach Lösen von **3a** in sauerstofffreiem, absol. 1,2-Dimethoxyäthan, kann schon bei Raumtemp. ein 5-Linien-ESR-Spektrum registriert werden. Kurzes Erwärmen auf 60°C ergibt ein intensitätsstarkes Signal ($g = 2.0105 \pm 0.0005$), dessen Quintett-Hyperfeinstruktur mit einer Kopplungskonstanten $a_N = 5.16 \pm 0.05$ Gauss ein Flächenverhältnis von ungefähr 1:2:3:2:1 aufweist. Es wird einem $SN_2^{\cdot -}$ -Radikalanion mit zwei chemisch äquivalenten ^{14}N -Kernen zugeordnet. Das ESR-Signal klingt auf Grund der guten Radikalspendereigenschaft von **3a** nur langsam ab, die Lösung sondert nach einigen d krist. S_4N_4 aus.

$F_2N_5PS_3$ (235.2) Ber. F 16.16 N 29.78 P 13.17 S 40.90

Gef. F 16.00 N 29.61 P 13.04 S 41.03 Mol.-Masse s. MS

Kontrollierte thermische Zersetzung von 3a: **3a** wird in wenig Benzol **1 d** auf 50°C erwärmt. Hierbei reduziert sich die Intensität der 8-Linien- ^{19}F -NMR-Signalgruppierung von **3a** ungefähr auf die Hälfte, und es scheiden sich aus tieferer Lösung (evtl. nach vorhergehendem Anreiben) orangefarbene Kristalle ab. Diese werden abgefrittet, mit Äther gewaschen und getrocknet. Sie wurden durch vergleichende IR-Spektrometrie mit einem nach *Becke-Goehring*¹¹⁾ synthetisierten Präparat sowie durch MS eindeutig als Tetraschwefeltetranitrid identifiziert.

MS (70 eV, Probentemp. 30°C, Ionenquellentemp. 230°C): $m/e = 184$ (36%, S_4N_4), 138 (100%, S_3N_3), 110 (6%, S_3N), 92 (56%, S_2N_2), 78 (49%, S_2N), 46 (70%, SN), 32 (13%, S).

7-Fluor-7-phenyl-1,3,5-trithia(IV)-2,4,6,8,9-pentaaza-7-phospha(V)-bicyclo[3.3.1]nonan(3b): 4.46 g (24.3 mmol) frisch dest. Tetrafluorphenylphosphoran (**2b**) (Sdp. 136°C) in 30 ml

Acetonitril werden unter Magnetrühren bei 0°C innerhalb ca. 4 h zu einer Lösung aus 15.0 g (72.8 mmol) Schwefeldiimid **1** und 40 ml Acetonitril getropft. Hierbei wird die Lösung zunehmend tiefrot und gegen Reaktionsende fällt ein hellgelber Konzentrationsniederschlag von **3b** aus. Man läßt die Suspension auf Raumtemp. kommen, rührt noch 3 h nach, wobei sich das ausgefallene **3b** weitgehend wieder auflöst, und engt die Suspension unter Rühren im Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (flüssiges N₂) auf ca. 1/3 ihres ursprünglichen Volumens ein. Im Kühlfallenkondensat können neben dem Lösungsmittel Acetonitril, Trimethylfluorsilan und überschüssiges **1** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die ausgefallene, gelbe Festsubstanz wird sofort abgefrittet und aus wenig Benzol/Petroläther (40–60°C) oder Acetonitril umkristallisiert. Hierbei ist wegen der thermischen Empfindlichkeit von **3b** darauf zu achten, daß zum Lösen unter Rühren nur kurzzeitig bis max. 60°C Badtemp. erhitzt wird. Ausb. 1.72 g (24%, bezogen auf eingesetztes **2b**) hellgelber, filziger Kristalle, leicht löslich in Methylenchlorid, löslich in Äther, Benzol und Acetonitril in der Wärme mit dunkelroter Farbe, unlöslich in Petroläther; Zers.-P. 90–92°C, hierbei scheiden sich entsprechend dem Schmp.-Verhalten von **3a** zwischen 100 und 110°C nadelförmige Kristalle von S₄N₄ ab. **3b** ist nur unter partieller Zersetzung bei 0.01 Torr und 50–60°C Badtemp. sublimierbar; selbst bei fraktionierter Sublimation lassen sich IR- und/oder massenspektrometrisch an der hohen Intensität der Fragment-Ionen $m/e = 184, 138$ und 92 wechselnde Anteile S₄N₄ im Sublimat nachweisen.

IR (KBr): 3040 s, 1586 m, 1478 m, 1438 st, 1318 m, 1183 m (Schulter), 1165 st (Schulter), 1138 sst, 1100 sst (breit), 1025 s (Schulter), 1006 st, 970 s, 862 st, 850 st, 804 st, 762 st, 750 st, 715 st, 696 st (Schulter), 691 st, 665 m, 613 s (Schulter), 606 m, 565 st, 510 st, 493 st, 460 st, 403 m cm⁻¹. — NMR (C₆H₆): s. Tab. I.

MS (70 eV, Probestemp. 30°C, Ionenquellentemp. 210°C, > 5% relativer Intensität bezogen auf den Basispeak): $m/e = 233$ (15%, M⁺ – SN₂), 219 (100%, PhFPN₂S₂), 187 (5%, PhFPNSN), 173 (11%, PhFPNS), 141 (6%, PhFPN), 127 (8%, PhFP), 107 (7%), 78 (6%, S₂N), 77 (16%, Ph), 75 (7%), 65 (6%), 51 (17%), 50 (8%, PF), 46 (20%, SN), 39 (6%). Das Molekül-Ion $m/e = 293$ (M⁺) sowie weitere Fragment-Ionen mit einem Masse-Ladungsverhältnis > 233, 279 (M⁺ – N), 265 (M⁺ – N₂) und 247 (M⁺ – SN) lassen sich nur mit einer Intensität < 0.5% registrieren. Die Zusammensetzung des Fragment-Ions M⁺ – SN₂ (6-gliedriges, nicht verbrücktes Sulfazen-Phosphazensystem PhFPN₃S₂, **4b**) größter Isotopenhäufigkeit wurde durch „peak-matching“ an Heptacosafuortributylamin als Referenzsubstanz gesichert: m/e ber. 232.9647, gef. 232.9678.

Ferner bestätigt der Vergleich der ber. und exp. relativen Isotopenpeakintensitäten der Fragmente M⁺ – SN₂ und PhFPNSN ihre Konstitution:

Ionenbruttoformel	Isotop (m/e)	Intensität ^{a)}	
		ber.	gef.
C ₆ H ₃ FPN ₃ S ₂ (M ⁺ – SN ₂)	233	100.00	100.0
	234	9.44	9.2
	235	9.19	8.8
	236	0.77	1.0
	237	0.25	0.3
	238	0.02	—
C ₆ H ₅ FPNSN	187	100.00	100.0
	188	8.30	8.0
	189	4.70	4.6
	190	0.34	0.5
	191	0.03	—

^{a)} In %, bezogen auf das Isotopenfragment höchster Intensität gleich 100%.

ESR: Nach Lösen und kurzzeitigem Erwärmen von **3b** in Tetrahydrofuran, Benzol oder 1,2-Dimethoxyäthan wird ein zu **3a** identisches intensitätsstarkes ESR-Spektrum mit Quintett-Hyperfeinstruktur registriert. Als Festsubstanz weist **3b** schon bei 30°C ein Singulett mit dem *g*-Faktor des Diphenylpikrylhydrazyls ($g = 2.0036$) auf, d. h. die thermische Zersetzung unter S_4N_4 -Bildung tritt selbst im festen Zustand bei Raumtemp. nachweisbar ein.

$C_6H_5FN_3PS_3$ (293.3) Ber. C 24.57 H 2.72 F 6.48 N 23.88 P 10.56 S 32.50
Gef. C 24.65 H 2.89 F 6.30 N 23.77 P 10.41 S 32.61
Mol.-Masse 278 (kryoskop. in Benzol)

Thermische Zersetzung von 3b: Entsprechend **3a** wird eine konz. benzolische Lösung von **3b** 12 h auf ca. 70°C erwärmt. Es scheiden sich aus violetter Lösung orangefarbene Kristalle ab, die nach Abfiltrieren und Waschen mit wenig Äther als S_4N_4 identifiziert wurden.

Umsetzung von 1 mit Trifluordiphenylphosphoran (2c): Eine Lösung von 18.6 g (90 mmol) **1** und 7.27 g (30 mmol) **2c** in 80 ml Acetonitril wird 14 d bei Raumtemp. gerührt. Sie nimmt im Maße fortschreitender Reaktion eine tief dunkelrote Farbe an. Überschüssiges **1**, Trimethylfluorsilan und Acetonitril werden i. Ölpumpenvak. bei vorgeschalteter Kühlfalle (Methanol/Trockeneis) abgezogen und das verbleibende dunkelrote Öl mit ca. 50 ml Petroläther (40–60°C) digeriert. Hierbei verfestigt sich das Reaktionsrohprodukt. Es wird kurzzeitig mit Äther extrahiert und der leicht gelbliche Extraktionsrückstand aus siedendem Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.56 g (19%, bezogen auf eingesetztes **2c**) farbloser Kristalle, die durch Misch-Schmp. mit einer authent. Probe (223°C)¹²⁾ als *Hexaphenylcyclo-triphosphazen* identifiziert wurden.

³¹P-NMR (CH₂Cl₂): $\delta -13.4$ ppm (s).

[271/73]