

Synthese und Reaktionen der 2,2-Difluor-4,6-bis(trihalogenmethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorine

Georg Schöning und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 21. Juni 1976

Aus den 2,2-Dichlor-4,6-bis(trihalogenmethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorinen **1**, **2** lassen sich mit SbF₃ die entsprechenden 2,2-Difluorderivate **3**, **4** darstellen. **3** reagiert mit Silylaminen (CH₃)₃SiNR¹R² zu den Aminoderivaten **5–9**, mit Lithiumamiden LiNR¹R² zu weiteren Aminoderivaten **10–14**. Schließlich konnten durch Reaktion von **3** mit Disilylaminen die Heterocyclen **15** und **16** erhalten werden. Die IR-, Massen-, ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Synthesis and Reactions of the 2,2-Difluoro-4,6-bis(trihalogenmethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorines

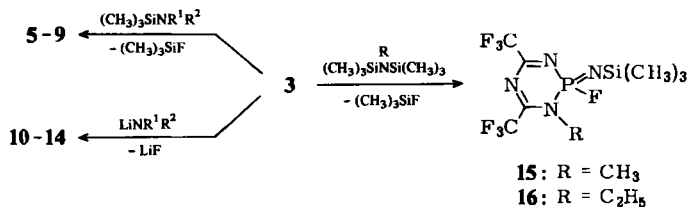
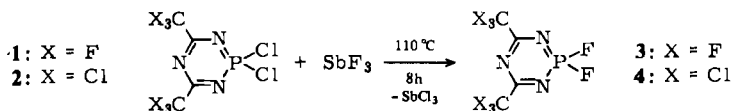
The 2,2-dichloro-4,6-bis(trihalogenmethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorines **1**, **2** react with SbF₃ to give the corresponding 2,2-difluoro derivatives **3**, **4**. **3** reacts with silylamines (CH₃)₃SiNR¹R² to form the amino derivatives **5–9** and with lithium amides LiNR¹R² to yield further amino derivatives **10–14**. The reaction of **3** with disilylamines leads to the heterocyclic compounds **15** and **16**. The i. r., mass, ¹H n.m.r., ¹⁹F n.m.r., and ³¹P n.m.r. spectra of the compounds are reported.

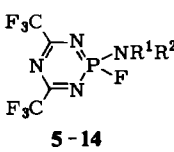
Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von CX₃CCl₂NPCL₃ mit NH₄Cl zu den sechsgliedrigen Heterocyclen **1**, **2**^{1,2)}. Die Reaktion dieser Verbindungen mit SbF₃ führt zu den am Phosphor fluorierten Verbindungen **3** und **4**. Beide Verbindungen werden in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert.

In erwarteter Weise reagiert **3** mit Silylaminen unter Abspaltung von Trimethylsilylfluorid zu den monosubstituierten Aminoderivaten **5–8**. Durch Umsetzung von **3** mit lithiierten Silylaminen LiNRSi(CH₃)₃ gelang die Synthese der Verbindungen **10–13**. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von **3** mit Disilazanen zu den umgelagerten Iminverbindungen **15** und **16**. Diese Produkte sind nicht durch Umlagerung aus den Verbindungen **10** bzw. **11** zu erhalten. Längeres Erhitzen unter Rückfluß in polaren Lösungsmitteln wie CHCl₃ und CH₂Cl₂ sowie die Zugabe katalytischer Mengen (CH₃)₃SiCl brachten nicht den gewünschten Erfolg. ¹H- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch läßt sich während der Reaktion von **3** mit Disilazanen lediglich das schon umgelagerte Produkt nachweisen. Umlagerungen dieser Art sind bisher bei Substitutionen an heterocyclischen Ringsystemen nicht beobachtet worden.

¹⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. **109**, 2960 (1976).

²⁾ V. P. Kukhar und T. N. Kashera, J. Gen. Chem. (U.S.S.R) **44**, 2063 (1974).



	R ¹		R ²			
	R ¹	R ²	R ¹	R ²		
	5	H	CH ₃	10	Si(CH ₃) ₃	CH ₃
	6	H	C ₂ H ₅	11	Si(CH ₃) ₃	C ₂ H ₅
	7	H	t-C ₄ H ₉	12	Si(CH ₃) ₃	t-C ₄ H ₉
	8	H	Si(CH ₃) ₃	13	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
	9	CH ₃	CH ₃	14	C ₆ H ₅	CH ₃

Tab. 1. ³¹P- und ¹H-NMR-Daten der dargestellten Verbindungen ^{a, b)}

	δ ³¹ P [ppm] ^{c)}	δ ¹ H [ppm] ^{d)}	³ J _{HP} [Hz]	⁴ J _{HP} [Hz]
3	-31.5			
4	-34.7			
5^{e)}	-35.7	-2.67 (CH ₃) ^{b)}	14	
6	-34.6	-1.25 (CH ₃), -3.14 (CH ₂), -3.68 (NH)	14	
7^{f)}	-36.2	-1.20 (CCH ₃) ^{b)}		1.0
8^{g)}	-32.8	-0.32 (SiCH ₃), -3.68 (NH)		0.6
9	-35.0	-2.91	11.3	
10	-37.0	-0.28 (SiCH ₃), -2.81 (NCH ₃)	15	1.0
11	-37.6	-0.32 (SiCH ₃), -1.25 (CH ₃), -3.16 (CH ₂)	21	1.2
12	-37.9	-0.47 (SiCH ₃), -1.47 (CCH ₃)		2.2; 1.1
13	-36.0	-0.40		1.3
14	-30.8	-3.25 (CH ₃), -7.38 (C ₆ H ₅)	10.6	
15	+30.3	-0.12 (SiCH ₃), -3.56 (NCH ₃)	7.8	0.8
16	+29.2	-0.12 (SiCH ₃), -1.51 (CH ₃), -4.02 (CH ₂)	14	0.8

^{a)} Vermessen als 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

^{b)} ³J_{HH} ≈ 7 Hz.

^{c)} Externer Standard 85proz. Phosphorsäure.

^{d)} Interner Standard TMS.

^{e)} J_{HNCH} = 5.7 Hz.

^{f)} ⁴J_{HH} = 1.0 Hz.

^{g)} ⁴J_{HH} = 0.6 Hz.

^{h)} Die Position der NH-Protonen konnte nicht festgelegt werden.

Tab. 2. ^{19}F -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen^{a)}

	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm] ^{b)}		J_{PF} [Hz]	$^4J_{\text{PF}}$ [Hz]	$^3J_{\text{HF}}$ [Hz]	$^4J_{\text{HF}}$ [Hz]	$^5J_{\text{H,F}}$ [Hz]	$^5J_{\text{FF}}$ [Hz]
3	+46.2	+75.2	1000	6.2				
4	+48.9		995					
5	+44.0	+74.7	948	5.5	4	0.4		
6	+41.5	+74.9	960	6.0	3			
7	+36.2	+75.1	960	5.5				
8	+29.2	+75.2	970	6.0				
9	+44.8	+74.9	961	5.5		1.1		
10	+30.2	+75.4	970	6.0		0.8		
11	+33.4	+75.1	975	5.5				
12	+19.5	+75.2	967	6.0			0.3	
13	+15.4	+75.3	973	5.7				
14		+44.9	960	5.5		1.1		
15	+24.4	+68.6	+75.3	1002	3.0, 5.5	0.8	1.8	0.4
16	+19.5	+67.4	+75.4	1012	3.3, 5.5			

^{a)} Vermessen als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 .

^{b)} Interner Standard CFCl_3 .

In den IR-Spektren beobachtet man die intensivsten und charakteristischen Banden im Bereich $1615\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, die den Valenzschwingungen der Ringgerüste zuzuordnen sind. Die Verbindungen 3–14 zeigen $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ bei $1590\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$. In 15 und 16 treten diese Banden bei 1615 cm^{-1} auf. Die Absorptionen um 1390 cm^{-1} sollten $\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$ angehören. Die sehr starken Banden bei 1220 cm^{-1} sind den C–F-Streckschwingungen zuzuordnen. $\nu_{\text{as}}(\text{NPN})$ tritt bei 1080 und $\nu_{\text{s}}(\text{NPN})$ um 880 cm^{-1} auf.

Die NMR-Daten sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 15 zeigt das Signal der NCH_3 -Gruppe als Dublett von Dubletts von Quartetts, wobei die Kopplungskonstante $^5J_{\text{HF}} = 1.8\text{ Hz}$ größer ist als $^4J_{\text{HF}} = 0.8\text{ Hz}$. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß es sich bei der $^5J_{\text{HF}}$ -Kopplung nicht um eine Bindungskopplung, sondern um eine Raumkopplung handelt. Bei den Verbindungen 7 und 8 konnte eine H-H-Kopplung über 4 Bindungen beobachtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für apparative und finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 180. – Massenspektren: Varian CH-5 Gerät, bei 70 eV (Peaks über $m/e = 100$ mit mehr als 5% rel. Int.). – ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät. – ^{31}P -NMR-Spektren: HFX 90 Bruker-Kernresonanzgerät. – Die Elementaranalysen wurden vom Analytischen Laboratorium Beller in Göttingen ausgeführt.

2,2-Difluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2 λ^5 -triazaphosphorin (3): 0.1 mol l¹⁾ werden mit 0.07 mol Antimontrifluorid 8–10 h unter Rühren auf 110°C erhitzt. Das entstandene 3 wird abdestilliert und durch fraktionierte Destillation bei 760 Torr gereinigt. Ausb. 70%, Sdp. 104°C , farblos.

IR (kap. Film): 1560 s, 1471 m, 1400 m, 1375 s, 1222 s, 1170 s, 1079 m, 990 s, 945 m, 838 sw, 828 m, 800 m, 740 m, 679 s, 610 sw, 542 sw, 512 m, 451 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 273 M⁺ (99), 254 [M - F]⁺ (41), 204 [M - CF₃]⁺ (100), 114 [FCNPF₂]⁺ (79).

C₄F₈N₃P (272.9) Ber. C 17.60 F 55.67 N 15.39 P 11.34
Gef. C 17.70 F 55.60 N 15.32 P 11.32

2,2-Difluor-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (4): 0.1 mol **2**¹¹ werden mit 0.07 mol SbF₃ 15 h unter Rühren auf 100°C erhitzt. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Petrolether 10 min unter Rückfluß erhitzt. Über Nacht läßt man das SbCl₃ auskristallisieren und filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird **4** bei 10⁻² Torr fraktioniert destilliert. Ausb. 47%, Sdp. 68°C/0.01 Torr, Schmp. 55–57°C.

IR (CCl₄ gegenkomp.): 1540 m, 1521 m, 1478 s, 1405 s, 1340 m, 1273 sw, 1150 m, 1095 s, 1055 sw, 980 s, 968 m, 930 sw, 898 sw, 842 m, 821 sw, 720 m, 681 m, 649 m, 608 m, 562 m, 515 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 369 M⁺ (5), 334 [M - Cl]⁺ (100), 299 [M - Cl₂]⁺ (10), 252 [M - CCl₃]⁺ (12), 117 [CCl₃]⁺ (28).

C₄Cl₆F₂N₃P (371.7) Ber. C 12.92 Cl 57.22 F 10.22 N 11.30 P 8.33
Gef. C 12.83 Cl 57.29 F 10.18 N 11.48 P 8.41

Darstellung der Verbindungen **5–8**: Zu 0.036 mol **3** in 30 ml absol. Methylenchlorid werden unter Kühlen auf -20°C langsam 0.037 mol (CH₃)₃SiNHCH₃ (für **5**), (CH₃)₃SiNHC₂H₅ (für **6**) (CH₃)₃SiNHC(CH₃)₃ (für **7**) bzw. (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃ (für **8**) in 20 ml absol. Methylenchlorid getropft. Man läßt auftauen und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 8 Torr abgezogen und das Produkt bei 10⁻² Torr/Raumtemp. sublimiert. Die Produkte sind in polaren Solventien wie CHCl₃, CH₂Cl₂ und Acetonitril gut löslich.

2-Fluor-2-methylamino-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (**5**): Ausb. 45%, Schmp. 69°C. — IR (KBr): 3280 m, 2980 sw, 1585 m, 1460 sw, 1420 m, 1390 m, 1220 s, 1155 s, 1022 sw, 920 m, 820 sw, 800 sw, 731 sw, 680 m, 608 sw, 548 sw, 528 sw, 482 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 284 M⁺ (60), 265 [M - F]⁺ (30), 215 [M - CF₃]⁺ (40), 168 [C₂F₃N₄P]⁺ (20), 161 [C₃F₂N₄P]⁺ (15), 120 [C₂H₄FN₃P]⁺ (100), 114 [C₂H₃N₄P]⁺ (29).

C₅H₄F₇N₄P (284.1) Ber. C 21.14 H 1.42 F 48.81 N 19.72 P 10.90
Gef. C 21.26 H 1.54 F 47.0 N 19.89 P 10.71

2-Ethylamino-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (**6**): Ausb. 38%, Schmp. 58°C. — IR (KBr): 3220 m, 2990 sw, 1590 s, 1460 sw, 1420 m, 1389 m, 1225 s, 1153 s, 993 sw, 895 m, 819 sw, 793 sw, 732 sw, 679 m, 608 sw, 548 sw, 528 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 298 M⁺ (59), 283 [M - CH₃]⁺ (48), 279 [M - F]⁺ (33), 270 [M - C₂H₄]⁺ (100), 263 [M - F, - CH₄]⁺ (53), 256 [C₄H₂F₇N₃P]⁺ (30), 251 [M - F, - C₂H₄]⁺ (14), 229 [M - CF₃]⁺ (23), 201 [M - CF₃, - C₂H₄]⁺ (52), 186 [C₃HF₄N₃P]⁺ (22), 168 [C₂F₃N₄P]⁺ (92), 161 [C₃F₂N₄P]⁺ (33), 134 [C₃H₆FN₃P]⁺ (61), 114 [C₂H₃N₄P]⁺ (50), 113 [C₂H₂N₄P]⁺ (77), 106 [CH₂FN₃P]⁺ (64).

C₆H₆F₇N₄P (298.1) Ber. C 24.17 H 2.03 F 44.61 N 18.79 P 10.39
Gef. C 24.12 H 2.18 F 44.30 N 18.75 P 10.34

2-tert-Butylamino-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (**7**): Ausb. 30%, Schmp. 101°C. — IR (KBr): 3260 sw, 2980 sw, 1580 s, 1412 m, 1398 s, 1372 sw, 1220 s, 1150 s, 1100 m, 1010 sw, 932 s, 889 sw, 818 sw, 800 m, 726 sw, 680 m, 605 sw, 558 sw, 499 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 326 M⁺ (4), 311 [M - CH₃]⁺ (100), 271 [M - C₄H₉]⁺ (25), 270 [M - C₄H₈]⁺ (25), 251 [C₄H₂F₆N₄P]⁺ (19), 250 [C₄HF₆N₄P]⁺ (19).

C₈H₁₀F₇N₄P (326.1) Ber. C 29.46 H 3.09 F 40.77 N 17.18 P 9.49
Gef. C 29.53 H 3.11 F 40.55 N 17.16 P 9.41

2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-2-(trimethylsilylamino)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (8): Ausb. 48%, Schmp. 77°C. — IR (KBr): 3210 m, 2970 sw, 1580 s, 1405 s, 1390 s, 1220 s, 1150 s, 1080 s, 1000 m, 935 s, 865 m, 850 s, 830 m, 775 sw, 759 sw, 680 s, 620 sw, 610 sw, 549 m, 491 s, 451 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 342 M⁺ (46), 327 [M - CH₃]⁺ (100), 323 [M - F]⁺ (13), 273 [M - CF₃]⁺ (10), 232 [C₅H₉F₄N₂PSi]⁺ (26), 182 [C₃H₂F₃N₄P]⁺ (24), 167 [C₃HF₃N₃P]⁺ (32), 160 [C₂HF₄N₂P]⁺ (68), 129 [C₃HFN₃P]⁺ (20).

C₇H₁₀F₇N₄PSi (342.2) Ber. C 24.57 H 2.94 F 38.86 N 16.37 P 9.05

Gef. C 24.36 H 2.91 F 39.10 N 16.44 P 9.03

Darstellung der Verbindungen 10 – 14: Zu 0.036 mol **3** in 50 ml Petrolether werden unter Köhlen auf -30°C langsam 0.037 mol LiNCH₃Si(CH₃)₃ (für **10**), LiNC₂H₅Si(CH₃)₃ (für **11**), LiN(CH₃)₃-Si(CH₃)₃ (für **12**), LiN[Si(CH₃)₃]₂ (für **13**) bzw. LiN(CH₃)C₆H₅ (für **14**) als Aufschlammung in 30 ml Petrolether getropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemp. gebracht und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 8 Torr abgezogen und das Produkt durch fraktionierte Destillation bei 10⁻² Torr gereinigt.

2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-2-[N-(trimethylsilyl)methylamino]-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (10): Ausb. 15%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 45°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2980 sw, 1570 s, 1455 m, 1400 m, 1380 s, 1256 m, 1222 s, 1154 s, 1090 m, 1012 sw, 975 m, 920 m, 840 m, 820 sw, 775 sw, 680 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 356 M⁺ (15), 341 [M - CH₃]⁺ (29), 272 [M - CH₃, -CF₃]⁺ (46), 202 [C₃H₃F₄N₄P]⁺ (43), 147 [C₃F₂N₃P]⁺ (42), 107 [CH₃FN₃P]⁺ (49).

C₈H₁₂F₇N₄PSi (356.2) Ber. C 26.97 H 3.39 F 37.33 N 15.73 P 8.69

Gef. C 26.91 H 3.32 F 37.15 N 15.62 P 8.64

2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-2-[N-(trimethylsilyl)ethylamino]-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (11): Ausb. 45%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 57°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2980 sw, 2960 sw, 1573 s, 1454 sw, 1400 m, 1381 s, 1310 sw, 1258 m, 1222 s, 1153 s, 1092 m, 1030 sw, 978 m, 921 m, 845 m, 825 m, 779 sw, 677 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 370 M⁺ (47), 355 [M - CH₃]⁺ (45), 351 [M - F]⁺ (10), 327 [M - C₃H₇]⁺ (34), 322 [C₅H₉F₄N₂PSi]⁺ (40), 168 [C₃H₂F₃N₃P]⁺ (29), 167 [C₃HF₃N₃P]⁺ (29), 160 [C₂HF₄N₂P]⁺ (88), 147 [C₃F₂N₃P]⁺ (100), 115 [C₂H₄N₄P]⁺ (61), 100 [C₂H₃N₃P]⁺ (43).

C₉H₁₄F₇N₄PSi (370.3) Ber. C 29.19 H 3.81 F 35.91 N 15.31 P 8.36

Gef. C 29.15 H 3.93 F 35.78 N 15.25 P 8.47

2-Fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-2-[N-(trimethylsilyl)-tert-butylamino]-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (12): Ausb. 38%, Sdp. 74°C/0.01 Torr, Schmp. 45°C. — IR (KBr): 2980 sw, 1572 s, 1458 sw, 1398 s, 1370 m, 1262 m, 1222 s, 1150 s, 1088 s, 1020 m, 1000 m, 923 s, 855 s, 821 m, 800 m, 770 sw, 740 sw, 670 s, 588 m, 521 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 398 M⁺ (2), 342 [M - C₄H₈]⁺ (12), 327 [M - C₄H₈, -CH₃]⁺ (52), 311 [M - C₄H₁₂Si]⁺ (100), 271 [C₄H₃F₇N₄P]⁺ (25), 270 [C₄H₂F₇N₄P]⁺ (21), 251 [C₄H₂F₆N₄P]⁺ (21), 250 [C₄HF₆N₄P]⁺ (19), 232 [C₅H₉F₄N₂PSi]⁺ (11), 160 [C₂HF₄N₂P]⁺ (26).

C₁₁H₁₈F₇N₄PSi (398.3) Ber. C 33.17 H 4.55 F 33.39 N 14.06 P 7.78

Gef. C 33.11 H 4.49 F 33.31 N 13.98 P 7.83

2-[Bis(trimethylsilyl)amino]-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (13): Ausb. 41%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 68°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2980 m, 2900 sw, 1580 s, 1461 m, 1392 s, 1254 m, 1222 s, 1554 s, 1078 s, 1000 s, 920 s, 876 m, 852 s, 825 s, 771 sw, 740 m, 679 s, 567 cm⁻¹ s. — MS (rel. Int. %): *m/e* = 414 M⁺ (78), 399 [M - CH₃]⁺ (59), 341 [M - Si(CH₃)₃]⁺ (11), 326 [M - Si(CH₃)₄]⁺ (31), 254 [M - N(Si(CH₃)₃)₂]⁺ (11), 167

$[\text{C}_3\text{HF}_3\text{N}_3\text{P}]^+$ (45), 163 $[\text{C}_4\text{H}_9\text{FN}_2\text{PSi}]^+$ (89), 160 $[\text{C}_2\text{HF}_4\text{N}_2\text{P}]^+$ (36), 156 $[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{P}]^+$ (100).
 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_7\text{N}_4\text{PSi}_2$ (414.4) Ber. C 28.98 H 4.37 F 32.09 N 13.52 P 7.47
 Gef. C 28.99 H 4.25 F 32.20 N 13.68 P 7.36

2-Fluor-2-(N-methylanilino)-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (14): Ausb. 35%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 74°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2980 m, 1686 sw, 1638 m, 1571 s, 1490 s, 1458 m, 1400 s, 1385 s, 1222 s, 1150 s, 1080 m, 1026 m, 948 s, 879 m, 842 m, 822 m, 801 m, 768 sw, 696 s, 670 s, 648 sw, 608 sw, 574 m, 554 cm⁻¹ m. — MS (rel. Int. %): $m/e = 360 \text{ M}^+$ (100), 341 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (10), 291 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (66), 196 $[\text{C}_8\text{H}_8\text{FN}_3\text{P}]^+$ (14), 154 $[\text{C}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{P}]^+$ (21), 106 $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}]^+$ (25), 105 $[\text{CHF}_3\text{P}]^+$ (55), 104 $[\text{CFN}_3\text{P}]^+$ (43).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{F}_7\text{N}_4\text{P}$ (360.1) Ber. C 36.68 H 2.24 F 36.92 N 15.55 P 8.60
 Gef. C 36.74 H 2.16 F 37.01 N 15.60 P 8.55

Darstellung der Verbindungen 9 und 15, 16: Zu 0.037 mol **3** in 30 ml CCl_4 werden bei -20°C langsam 0.037 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ (für **9**), $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ (für **15**) bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$ (für **16**) in 20 ml CCl_4 getropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. gebracht, 6 h bei dieser Temp. gerührt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer bei 8 Torr abgezogen und das Produkt bei 10⁻² Torr fraktioniert destilliert.

2-Dimethylamino-2-fluor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (9): Ausb. 49%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 39°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2940 m, 1580 s, 1563 s, 1460 m, 1395 s, 1320 m, 1222 s, 1150 s, 1070 sw, 1040 s, 1000 m, 930 s, 886 sw, 860 m, 821 m, 800 m, 755 sw, 705 s, 680 s, 608 sw, 545 sw, 506 m, 462 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): $m/e = 298 \text{ M}^+$ (100), 279 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (33), 134 $[\text{C}_2\text{H}_4\text{FN}_4\text{P}]^+$ (85).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_7\text{N}_4\text{P}$ (298.1) Ber. C 24.17 H 2.03 F 44.61 N 18.79 P 10.39
 Gef. C 24.20 H 2.12 F 44.50 N 18.83 P 10.51

2-Fluor-1-methyl-2-trimethylsilylimino-4,6-bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (15): Ausb. 60%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 48°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2955 m, 2900 sw, 1615 s, 1530 s, 1455 m, 1398 s, 1360 s, 1248 s, 1212 s, 1152 s, 1118 s, 1071 s, 938 sw, 870 m, 835 s, 809 m, 780 sw, 755 m, 745 m, 680 sw, 660 m, 592 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): $m/e = 356 \text{ M}^+$ (1), 341 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ (100), 245 $[\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_9\text{N}_4\text{P}]^+$ (54), 160 $[\text{C}_2\text{HF}_4\text{N}_2\text{P}]^+$ (11), 122 $[\text{C}_3\text{HF}_3\text{N}_2]^+$ (12), 110 $[\text{C}_2\text{HF}_3\text{N}_2]^+$ (81), 105 $[\text{CHF}_3\text{P}]^+$ (14).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_7\text{N}_4\text{PSi}$ (356.2) Ber. C 26.97 H 3.39 F 37.33 N 15.73 P 8.69
 Gef. C 26.96 H 3.33 F 37.10 N 15.65 P 8.68

1-Ethyl-2-fluor-2-trimethylsilylimino-4,6-bis(trifluormethyl)-1,2-dihydro-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (16): Ausb. 58%, gelbliche Flüssigkeit, Sdp. 43°C/0.01 Torr. — IR (kap. Film): 2955 m, 1615 s, 1570 sw, 1527 s, 1454 m, 1421 s, 1368 m, 1342 sw, 1302 sw, 1222 s, 1160 s, 1118 m, 1100 sw, 1071 sw, 938 sw, 882 m, 841 s, 818 m, 780 sw, 756 sw, 747 sw, 681 sw, 660 sw, 595 cm⁻¹ sw. — MS (rel. Int. %): $m/e = 370 \text{ M}^+$ (1), 355 $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ (100), 232 $[\text{C}_5\text{H}_9\text{F}_4\text{N}_2\text{PSi}]^+$ (10), 206 $[\text{C}_3\text{H}_{12}\text{FN}_3\text{PSi}]^+$ (24), 160 $[\text{C}_2\text{HF}_4\text{N}_2\text{P}]^+$ (18), 147 $[\text{C}_3\text{F}_2\text{N}_3\text{P}]^+$ (13), 124 $[\text{CHF}_2\text{N}_3\text{P}]^+$ (18), 122 $[\text{C}_3\text{HF}_3\text{N}_2]^+$ (10).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_7\text{N}_4\text{PSi}$ (370.3) Ber. C 29.19 H 3.81 F 35.91 N 15.13 P 8.36
 Gef. C 29.11 H 4.02 F 35.70 N 15.03 P 8.48

[278/76]