

Die NMR- und IR-Spektren belegen nicht eindeutig die Strukturvorschläge 1–3. So wird zwar für 1 im IR-Spektrum eine starke Absorption bei 1620 cm^{-1} beobachtet und die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals ($\delta = -34.2$, 85proz. H_3PO_4 als externer Standard) fällt in den Erwartungsbereich für ein tetrakoordiniertes Phosphoratom³⁾, aber diese Befunde würden auch mit dem Strukturvorschlag 1a in Einklang stehen. C=N-Valenzschwingungen werden in der Regel bei 1600 cm^{-1} gefunden und am Phosphoratom der Koordinationszahl 4 tritt keine Änderung ein. Im $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{CCl}_2$ wird $\nu(\text{C}=\text{N})$ bei 1608 cm^{-1} beobachtet⁴⁾. Eine Röntgenstrukturanalyse belegt den Strukturvorschlag 1⁵⁾. Die für die Diskussion wichtigsten Daten werden in der Abb. angegeben. Dabei ist auffallend, daß der S–N-Abstand erheblich verkürzt ist und annähernd Doppelbindungscharakter hat (S=N-Doppelbindung 1.54 \AA). Im Gegensatz hierzu liegt der N–C-Abstand mit 1.340 \AA und der C–O-Abstand mit 1.215 \AA zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.

Würde man diese Ergebnisse durch Resonanzstrukturen veranschaulichen, so hätten die angegebenen Formen etwa gleiches Gewicht.

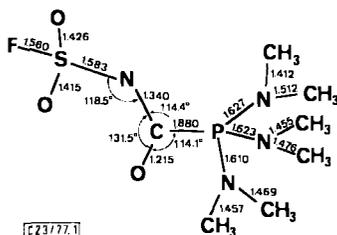
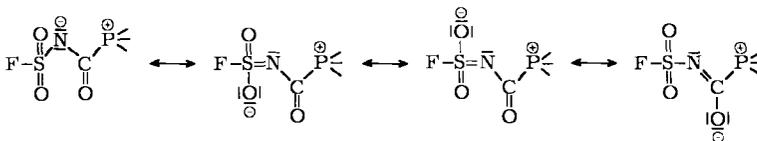


Abb.: Röntgenstruktur von $\text{FSO}_2\text{NC(O)P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (1)



Ungeklärt ist bisher, warum im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Dublett mit einer Fluor-Phosphor-Kopplungskonstante von 22 Hz auftritt. Da die Wechselwirkung über 4 Bindungen erfolgt, sollte die Kopplungskonstante um eine Zehnerpotenz kleiner sein. Vergleichsweise findet man im $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ eine Fluor-Phosphor-Kopplungskonstante⁶⁾ von 1.4 Hz . Diese Verbindung wurde herangezogen, weil die Wechselwirkung ebenfalls über 4 Bindungen stattfindet, allerdings ist die Elementreihenfolge vertauscht.

Es sei hier erwähnt, daß die Ausgangsverbindung explosionsartig mit Wasser reagiert, während 1 ohne Zersetzung aus siedendem Wasser umkristallisiert werden kann.

Für die Darstellung weiterer Derivate ergeben sich aus der Struktur zwei Konsequenzen. Auf der einen Seite sollte für die Ausbildung des Betains ein resonanzfähiges Gerüst zur Verfügung stehen. Zum anderen kann auf Grund des C–P-Einfachbindungsabstandes von 1.880 \AA nicht

³⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **103**, 3134 (1970).

⁴⁾ H. W. Roesky und U. Biermann, Angew. Chem. **79**, 904 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 882 (1968).

⁵⁾ Ausgeführt von B. Krebs, Privatmitteilung.

⁶⁾ H. W. Roesky und G. Holtschneider, Z. Anorg. Allg. Chem. **378**, 168 (1970).

IR (Nujol): C=O 1620 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -2.76$. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta_{\text{F}} = -50.52$, $J(\text{FP}) = 22$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -34.2$. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = -166.8$, $J(\text{CP}) = 196.4$ Hz. — MS: $m/e = 244$ ($\text{M}^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, 8%).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{FN}_4\text{O}_3\text{PS}$ (288.1) Ber. C 29.16 H 6.25 F 6.59 N 19.44 P 10.76 S 11.11
Gef. C 29.2 H 6.3 F 6.7 N 19.5 P 10.7 S 11.3

Addukt 2 von $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ und $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$: Zu 9.8 g (0.03 mol) $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. unter Rühren 4.9 g (0.03 mol) $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach wird 4 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähflüssiges Produkt, Ausb. 13.8 g (94%).

IR: C=O 1622 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -2.77$, $J(\text{HP}) = 9.9$ Hz.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{N}_4\text{O}_3\text{PS}$ (488.1) Ber. C 27.00 H 3.68 F 35.00 N 11.47 P 6.35 S 6.55
Gef. C 27.0 H 3.7 F 33.9 N 11.4 P 6.3 S 6.7

Addukt 3 von FSO_2NCO und $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$: Zu 5.2 g (0.02 mol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. 2.5 g (0.02 mol) FSO_2NCO in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück. Aus CH_3CN erhält man 6 g (77%) farblose Kristalle. Schmp. 175–177°C.

IR (Nujol): C=O 1638 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -2.71$, $J(\text{HP}) = 9.5$ Hz. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -51.02$, $J(\text{FP}) = 20$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -6.2$.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{FNO}_3\text{PS}$ (387.2) Ber. C 58.91 H 3.87 F 4.90 N 3.62 P 8.01 S 8.27
Gef. C 59.4 H 4.0 F 5.3 N 3.8 P 8.2 S 8.4

N -(Fluorsulfonyl)carbamoylphosphin (4): In die Lösung von 2.5 g (0.02 mol) FSO_2NCO in 50 ml wasserfr. CH_2Cl_2 wird Phosphin im Überschuß innerhalb von 8 h eingeleitet. Während der Reaktion wird eine Temperaturerhöhung beobachtet. Nach dem Abziehen des CH_2Cl_2 bleibt ein hellgelber Festkörper zurück, der im Ölpumpenvak. bei 60–65°C sublimiert. Schmp. 80–82°C, Ausb. 2.9 g (91%).

IR (Nujol): C=O 1650 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -3.70$, $J(\text{HP}) = 220$ Hz. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -52.97$, $J(\text{FP}) = 3.5$ Hz. $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 124.19$ (t). — MS: $m/e = 159$ (M^+ , 8%).

$\text{CH}_3\text{FNO}_3\text{PS}$ (159.0) Ber. C 7.54 H 1.88 N 8.80 P 19.49 S 20.12
Gef. C 7.9 H 1.8 N 8.9 P 19.3 S 20.3

1-Dimethoxyphosphoryl- N -fluorsulfonyl- N -methylformamid (5): Zu 100 ml CH_2Cl_2 läßt man aus 2 Tropftrichtern 12.5 g (0.1 mol) FSO_2NCO in 50 ml CH_2Cl_2 und 12.4 g (0.1 mol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in 50 ml CH_2Cl_2 unter Rühren bei Raumtemp. tropfen. Zweimalige Destillation im Ölpumpenvak. ergibt 6.4 g (26%) einer einheitlichen Fraktion, die bei 80–82°C/0.2 Torr siedet.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{NCH}_3) = -3.58$, $\delta(\text{OCH}_3) = -3.89$, $J(\text{HP}) = 2$ Hz, $J(\text{HP}) = 11$ Hz. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = -52.45$, $J(\text{FP}) = 7$ Hz.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{FNO}_6\text{PS}$ (249.1) Ber. C 19.27 H 3.61 N 5.62 P 12.44 S 12.85
Gef. C 18.7 H 3.6 N 6.1 P 12.1 S 13.9