

Zur Darstellung des 1,3,3-Trichlor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxids, eines sechsgliedrigen S,N,P,C-Ringsystems

Walter Heider und Oskar Glemser*

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

Eingegangen am 11. Mai 1977

$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ reagiert mit $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ im Molverhältnis 1:1 unter Ringschluß zum Thiatriazaphosphorin **1** mit einer endocyclischen NH-Funktion. Aus **1** und PCl_5 wird die Titelverbindung **3** gewonnen. Analog wird **5** über **4** erhalten, ausgehend von $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ und $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$. Aus **3** und **5** und AgF_2 bzw. $\text{SbF}_3/\text{AlCl}_3$ sind die am Schwefel teilfluorierten Verbindungen **6** und **7** zugänglich. — Die IR-, Massen-, ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Synthesis of 1,3,3-Trichloro-5-trifluoromethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorine 1-Oxide, a Six-membered S,N,P,C-Ring System

$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ reacts with $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ in a molar ratio 1:1 by ring formation to give the thiatriazaphosphorine **1** containing an endocyclic NH-function. The reaction of **1** with PCl_5 yields the title compound **3**. Analogously **5** is obtained *via* **4** starting from $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ and $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$. The compounds **6** and **7** are formed from **3** and **5** with AgF_2 and $\text{SbF}_3/\text{AlCl}_3$, respectively. — The IR, mass, ^1H , ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra of the compounds are reported.

Abgeleitet von den Cyclotrisulfanurhalogeniden und Cyclotriphosphazenen sind die gemischten Glieder bekannt^{1–5}), ebenso vollständig ist die Reihe von den Cyclotriazininen zu den Cyclotriphosphazenen^{6–8}). Aus der Klasse der Cyclodiazinthiazene wurde kürzlich, ausgehend von 1,1-Dioxo-3,5-bis(trifluormethyl)-1 λ^6 ,2,4,6-thiatriaza-2,5-cyclohexadien⁹), der erste Vertreter synthetisiert¹⁰).

Uns gelang durch Umsetzung von $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ ¹¹) mit $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ zu **1** und anschließender Reaktion mit PCl_5 die Darstellung von **3**, dessen Gerüst sich formal

¹) A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **22**, 81 (1952) [Chem. Abstr. **46**, 6984 b (1952)].

²) J. Liebig, Liebigs Ann. Chem. **11**, 39 (1834).

³) J. C. van de Grampel und A. Vos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 246 (1963).

⁴) R. Clipsham, R. M. Hart und M. A. Whitehead, Inorg. Chem. **8**, 2431 (1969).

⁵) U. Klingebiel und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 467 (1972).

⁶) M. Becke-Goehring und A. Jung, Z. Anorg. Allg. Chem. **372**, 233 (1970).

⁷) E. Fluck, E. Schmid und W. Haubold, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 808 (1975).

⁸) G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. **109**, 2960 (1976).

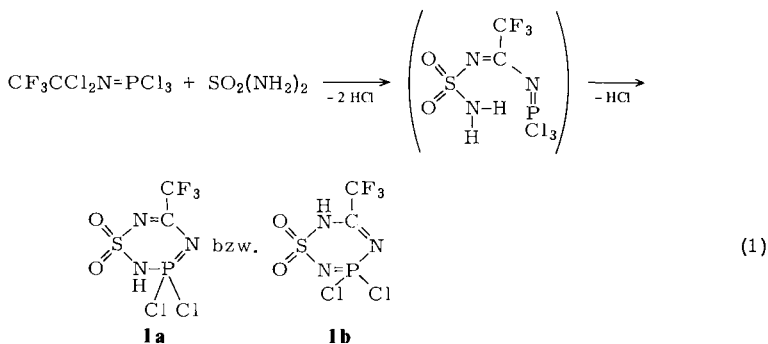
⁹) H. W. Roesky, Angew. Chem. **81**, 493 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 510 (1969).

¹⁰) R. Froböse, Anorg.-Chem. Institut der Univ. Göttingen, unveröffentlicht.

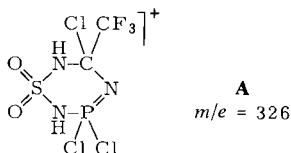
¹¹) V. A. Shokol, A. A. Kisilenko und G. T. Derkach, Zh. Obshch. Khim. **39**, 878 (1969) [Chem. Abstr. **71**, 43880 v (1969)].

aus den Monomeren der CN-, SN- und PN-Heterocyclen aufbauen läßt und somit das Verbindungsglied zwischen diesen drei Klassen und deren Unterklassen darstellt.

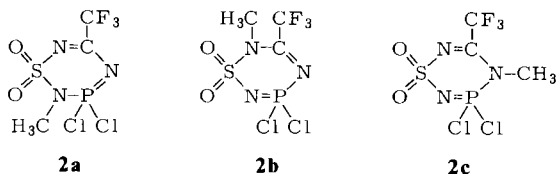
Die gemäß Gleichung (1) erhaltene cyclische Verbindung **1** ist ein farbloser Feststoff, dessen Löslichkeit in gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ether und Chlorwasserstoffen gering, in CH_3CN gut ist und der in Wasser schnell hydrolysiert wird. Oberhalb 110°C tritt unter HCl-Abspaltung die Bildung polymerer Produkte ein. Entsprechend den Untersuchungen von *Kukhar, Semenii* und *Pisanenko*¹²⁾ nehmen wir im ersten Schritt eine Reaktion an der CCl_2 -Funktion des $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ und anschließend unter Abspaltung eines weiteren Äquivalents HCl den Ringschluß zum Phosphor an.



Die im Massenspektrum des Rohproduktes auftretenden Fragmente NS(O)NCCl^+ und NSNCCl^+ , die sich vom Molekül-Ion **A** ableiten, lassen ebenso die Form **1b** möglich erscheinen.



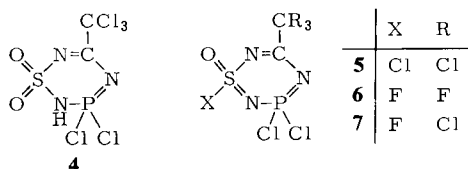
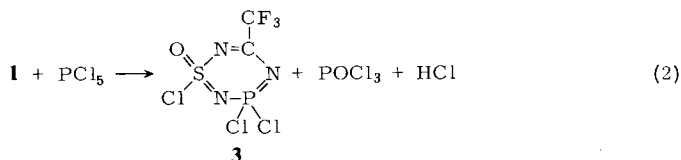
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt einen breiten Peak bei $\delta = -10$, das IR-Spektrum eine stark verbreiterte Bande bei 3200 cm^{-1} , die der Valenzschwingung $\nu(\text{N-H})$ zuzuordnen ist. Die Umsetzung von **1** mit CH_2N_2 liefert ein Isomerengemisch mit den möglichen Strukturen **2a–c** und zeigt an, daß **1** als Gemisch von Tautomeren **1a** und **1b** vorliegt.



¹²⁾ V. P. *Kukhar*, V. Ya. *Semenii* und N. P. *Pisanenko*, Zh. Obshch. Khim. **40**, 557 (1970) [Chem. Abstr. **73**, 14368v (1970)].

Das Massenspektrum gibt keinen Hinweis auf eine *O*-Alkylierung. Entsprechend einer Wechselwirkung 1. Ordnung erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum die Signale der Methylprotonen in **2a** als Dublett, in **2b** als Quartett; ein Dublett von Quartetts, das der Struktur **2c** entsprechen würde, wird nicht beobachtet. Damit übereinstimmend zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum die Signale der Trifluormethylgruppe in **2a** als Dublett, in **2b** als Dublett von Quartetts; auch hier kann aufgrund der Kopplung der ¹⁹F- mit dem ³¹P-Kern die Struktur **2c** ausgeschlossen werden.

1 reagiert gemäß Gl. (2) mit PCl₅ in Chlorkohlenwasserstoffen quantitativ zu **3**. Analog werden ausgehend von CCl₃CCl₂N=PCl₃ die Verbindungen **4** und **5** erhalten.



Während **3** in CCl₄ mit AgF₂ in einer exothermen Reaktion bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von **6** teilfluoriert wird, ist an **5** mit AgF₂ in siedendem CCl₄ kein Halogenaustausch zu erreichen. Die Darstellung von **7** gelingt unter katalytischer Wirkung von AlCl₃ aus **5** und SbF₃ in CH₃CN im Molverhältnis 3 : 1. Eine genaue Deutung der Mechanismen dieser Substitutionsreaktionen kann nicht gegeben werden.

7 ist eine farblose Flüssigkeit, **3**, **5** und **6** sind bei Raumtemperatur farblose Festkörper, die unzersetzt schmelzbar sind und unter Vakuum unzersetzt destilliert und sublimiert werden können. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit werden die Verbindungen langsam, in Lösung mit Wasser schnell hydrolysiert. Ihre Löslichkeit in polaren Solventien wie CH₂Cl₂ und CH₃CN ist sehr gut.

In den IR-Spektren beobachtet man in den Bereichen 1680–1500, 1400–1040, um 880 und um 560 cm⁻¹ die intensivsten Absorptionen. Nach Vergleichen mit bekannten Heterocyclen^{13, 14, 8, 15} werden folgende Valenzschwingungen zugeordnet: ν_{as}(C=N) 1510–1470, 1745–1550, ν_{as}(S=O) 1370–1320 cm⁻¹. Wegen des komplizierten Aufbaues des Grundgerüsts und der daraus resultierenden vielfältigen Überlagerungen und Schwingungskopplungen werden keine weiteren Zuordnungen versucht.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter δ¹H, δ¹⁹F, δ³¹P, ³J_{PF} und ⁴J_{PF} sind in der Tabelle aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung 1. Ordnung zeigt das ¹⁹F-NMR-Spektrum die F-Kerne der CF₃-Gruppe in **1** und **3–7** (2 s. u.)

¹³) E. T. Mc Bee, O. R. Pierce und R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. **39**, 391 (1947).

¹⁴) W. L. Reilly und H. C. Brown, J. Org. Chem. **22**, 698 (1957).

¹⁵) R. L. McKenney und N. R. Fetter, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2927 (1968).

als Dubletts, die F-Kerne der S(O)F-Gruppe in **6** und **7** als Dublett. Eine Kopplung der F-Kerne der SF- mit denen der CF₃-Gruppe über 5 Bindungen ist nicht nachzuweisen. Für die Kopplungskonstanten gilt ${}^4J_{\text{PF}} \geq 7 \text{ Hz} \geq {}^3J_{\text{PF}}$. Es muß daher eine partielle Raumkopplung zwischen den F-Kernen der CF₃-Gruppe und dem P-Kern angenommen werden. Verglichen mit 5,5-Dichlor-1,3-difluor-1 λ^4 ,3 λ^4 ,2,4,6,5 λ^5 -dithiatriazaphosphorin-1,3-dioxid¹⁶⁾, ${}^3J_{\text{PF}} = 2 \text{ Hz}$, sind die gefundenen Werte um den Faktor 3 größer.

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 N₂-Atmosphäre ausgeführt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 180. – Massenspektren: Varian CH-5-Gerät (Peaks > $m/e = 100$ mit mehr als 5% rel. Int.). – ¹⁹F- und ¹H-NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-, ³¹P-NMR-Spektren: HFX 90 Bruker-Kernresonanzgerät.

Tab.: Chemische Verschiebungen^{a, b)} $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{31}\text{P}$ und Kopplungskonstanten J_{PH} und J_{PF} (Hz) der dargestellten Verbindungen

Verb.	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{19}\text{F}$ (CF ₃)	$\delta^{19}\text{F}$ (SF)	$\delta^{31}\text{P}$	${}^3J_{\text{PH}}$	${}^3J_{\text{PF}}$	${}^4J_{\text{PF}}^{\text{e)}$	${}^5J_{\text{HF}}^{\text{e)}$
1 ^{c)}	-10.4	+73.6	—	-41.4	—	—	6	—
2a ^{d)}	-3.4	+74.2	—	-42.8	14.3	—	6.3	—
2b ^{d)}	-3.6	+68.7	—	-42.8	—	—	7.6	1.5
3 ^{d)}	—	+75.8	—	-52.3	—	—	7.3	—
4 ^{e)}	-10.0	—	—	-45.2	—	—	—	—
5 ^{d)}	—	—	—	-54.9	—	—	—	—
6 ^{d)}	—	+75.97	-77.2	-51.2	—	6.8	8.5	—
7 ^{d)}	—	—	-76.9	-53.1	—	7.0	—	—

a) $\delta^1\text{H}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$ < 0 bedeutet niedrigere Feldstärke relativ zum Standard.

b) $\delta^1\text{H}$: TMS int., $\delta^{19}\text{F}$: CFCl₃ int., $\delta^{31}\text{P}$: 85proz. H₃PO₄ ext.

c) 30proz. Lösung in CH₃CN.

d) 30proz. Lösung in CH₂Cl₂.

e) Raumkopplung.

3,3-Dichlor-5-trifluormethyl-2H-1,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1,1-dioxid (**1**): 30.4 g (0.1 mol) CF₃CCl₂N=PCl₃ und 9.6 g (0.1 mol) SO₂(NH₂)₂ werden bei Raumtemp. zusammengegeben und unter Rühren auf 100°C erwärmt. Bei 85°C entsteht eine klare Schmelze, und es beginnt HCl-Abspaltung, die nach 15 min beendet ist. Das Reaktionsgemisch ist zu einem farblosen Feststoff erstarrt. Reste von HCl werden i. Vak. abgezogen und das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren aus CH₃CN gereinigt. Ausb. 27.3 g (94%, bez. auf SO₂(NH₂)₂); Subl.-P. 87°C/0.05 Torr, Schmp. 144°C.

IR (KBr): 3370 sh, 3195 b, sst, 1745 sst, 1627 st, 1553 m, 1490 st, 1400 sst, 1327 sst, 1220 sst, 1168 sst, 1110 sh, 1013 m, 934 sst, 822 m, 721 sw, 700 m, 596 m, 543 st, 521 st, 500 sh cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 289 \text{ M}^+$ (29%), 270 [M - F]⁺ (5), 254 [M - Cl]⁺ (7), 220 [M - CF₃]⁺ (100) sowie weitere Bruchstücke.

C₂HCl₂F₃N₃O₂PS (290.0) Ber. C 8.28 H 0.34 Cl 24.48 F 19.65 N 14.49 P 10.7 S 11.02
Gef. C 8.33 H 0.49 Cl 24.56 F 19.4 N 14.92 P 10.58 S 11.17

¹⁶⁾ U. Klingebiel, T. P. Lin, B. Buss und O. Glemser, Chem. Ber. **106**, 2969 (1973).

3,3-Dichlor-5-trichlormethyl-2H-1,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1,1-dioxid (**4**): Analog **1** aus 35,2 g (0.1 mol) $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ und 9.6 g (0.1 mol) $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$. Die Reaktion beginnt abweichend von **1** bei 95°C, die HCl-Abspaltung ist nach ca. 2 h beendet. Ausb. 30.2 g (89%, bez. auf $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$); Subl.-P. 90–95°C/0.05 Torr, Schmp. 159°C.

IR (KBr): 3390 sh, 3170 b, sst, 1735 m, 1649 m, 1570 m, 1440 sst, 1400 sst, 1334 st, 1244 st, 1200 st, 1165 sst, 1138 m, 1126 m, 1090 sw, 1023 m, 930 st, 890 sst, 865 st, 820 st, 790 sw, 733 sw, 674 m, 608 sw, 560 sst, 520 m, 475 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 337 \text{ M}^+$ (7%), 302 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (5), 220 $[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$ (100) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{HCl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (339.4) Ber. C 7.07 H 0.29 Cl 52.28 N 12.37 P 9.13 S 9.43

Gef. C 7.30 H 0.42 Cl 51.87 N 12.27 P 9.15 S 9.55

3,3-Dichlor-2-methyl-5-trifluormethyl-2H-1,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1,1-dioxid (**2a**) und 3,3-Dichlor-6-methyl-5-trifluormethyl-6H-1,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1,1-dioxid (**2b**): Die Lösung von 18.0 g (0.062 mol) **1** in 1200 ml CH_2Cl_2 wird im Eisbad gekühlt und in kleinen Portionen unter dauerndem Umschütteln 5.3 g (0.126 mol) frisch dargestelltes CH_2N_2 in Ether bei 0°C zugegeben. Anschließend wird 30 min unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, vom Rohprodukt i. Ölpumpenvak. alle Bestandteile bis 120°C abdestilliert und diese fraktioniert. Der erhaltene Feststoff wird aus n-Hexan umkristallisiert – eine Trennung der Isomeren **2a** und **2b** wird nicht erreicht. Ausb. 7.9 g (42%, bez. auf **1**), Sdp. 102°C/0.05 Torr, Subl.-P. 58°C/0.05 Torr, Schmp. 76–79°C.

IR (KBr): 2930 m, 1660 st, 1554 sst, 1473 m, 1400 m, 1345 st, 1225 sst, 1206 sst, 1184 sst, 1162 sst, 1043 st, 934 st, 870 m, 819 m, 780 sw, 726 sw, 700 sw, 648 m, 603 st, 576 sst, 547 sst, 523 m, 468 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): Es wurde das Gemisch der Strukturisomeren **2a** und **2b** untersucht. $m/e = 303 \text{ M}^+$ (20%), 268 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (5), 234 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (100) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (304.0) Ber. C 11.84 H 0.99 Cl 23.36 F 18.75 N 13.82 P 10.2 S 10.53

Gef. C 12.19 H 1.11 Cl 22.92 F 19.1 N 13.67 P 9.88 S 10.62

1,3,3-Trichlor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (**3**) und 1,3,3-Trichlor-5-trichlormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (**5**): Zu einer Suspension von 58.0 g (0.2 mol) **1** bzw. 67.9 g (0.2 mol) **4** in 250 ml Dichlorethan wird bei Raumtemp. 41.7 g (0.2 mol) PCl_5 gegeben und 4 h unter Rückfluß gekocht, bis keine HCl-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel, das gebildete POCl_3 und Reste von HCl werden i. Vak. abgezogen und vom Rohprodukt i. Ölpumpenvak. alle Bestandteile bis 80°C bzw. 130°C in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Durch Fraktionierung und mehrfaches Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man einen farblosen Feststoff von einheitlichem Schmelzpunkt.

3: Ausb. 34.3 g (55.8%, bez. auf $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$); Sdp. 56°C/0.05 Torr, Subl.-P. 20°C/0.05 Torr, Schmp. 45°C.

IR (KBr): 1495 sst, 1394 st, 1319 sst, 1220 sst, 1203 sst, 1162 sst, 1097 st, 962 m, 862 st, 770 st, 740 m, 732 sw, 650 m, 632 m, 580 sst, 550 st, 510 m, 455 m cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 307 \text{ M}^+$ (7%), 288 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (7), 272 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (100), 238 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (6) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{OPS}$ (307.5) Ber. C 7.78 Cl 34.55 F 14.48 N 13.6 P 10.04 S 10.37

Gef. C 7.76 Cl 34.27 F 14.6 N 13.53 P 10.32 S 10.24

5: Ausb. 35.2 g (49.3%, bez. auf $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$); Sdp. 91°C/0.05 Torr, Subl.-P. 38°C/0.05 Torr, Schmp. 68°C.

IR (KBr): 1480 sst, 1332 st, sh, 1320 sst, 1306 st, sh, 1082 st, 1053 st, 900 st, 870 st, 850 sw, sh, 815 sw, 800 m, 787 m, 746 m, 669 st, 626 m, 614 m, 574 st, 565 sst, 550 st, sh, 532 m, sh, 462 sw, 435 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 355 \text{ M}^+$ (8%), 320 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (56), 238 $[\text{M} - \text{CCl}_3]^+$ (100), 203 $[\text{M} - \text{CCl}_3 - \text{Cl}]^+$ (37) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{Cl}_6\text{N}_3\text{OPS}$ (357.8) Ber. C 6.70 Cl 59.50 N 11.73 P 8.66 S 8.94

Gef. C 6.62 Cl 59.01 N 11.57 P 8.79 S 8.89

3,3-Dichlor-1-fluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiaziazaphosphorin-1-oxid (6): Zu 60.8 g (0.2 mol) **3** in 250 ml CCl₄ werden bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren in kleinen Portionen 73.0 g (0.5 mol) frisch bereitetes AgF₂ gegeben. Bei zu starker Wärmeentwicklung wird die Reaktion mit einem Eisbad gedämpft. Nach beendeter Zugabe läßt man bei Raumtemp. über Nacht rühren, filtriert AgF ab und wäscht dieses viermal mit CCl₄. Von den vereinigten Filtraten wird das Lösungsmittel bei 10 Torr abgezogen und vom Rohprodukt i. Ölpumpenvak. alle Bestandteile bis 65°C in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Weitere Reinigung durch Fraktionierung und zweimaliges Umkristallisieren aus wenig n-Hexan. Ausb. 23.7 g (40.7%, bez. auf **3**); Sdp. 25°C/0.05 Torr, Subl.-P. 20°C/0.05 Torr, Schmp. 42°C.

IR (KBr): 1510 sst, 1415 st, 1370 sst, 1220 sst, 1170 sst, 1127 sst, 975 m, 895 sst, 885 st, 820 sst, 765 st, 750 m, 730 sst, 625 sst, 590 sst, 538 sst, 500 sw, 460 sw cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 291 M⁺ (37%), 272 [M - F]⁺ (8), 256 [M - Cl]⁺ (9), 222 [M - CF₃]⁺ (100) sowie weitere Bruchstücke.

C₂Cl₂F₄N₃OPS (291.1) Ber. C 8.22 Cl 24.31 F 26.01 N 14.38 P 10.61 S 10.96
Gef. C 8.25 Cl 24.15 F 26.3 N 14.50 P 10.57 S 11.18

3,3-Dichlor-1-fluor-5-trichlormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiaziazaphosphorin-1-oxid (7): Zu 28.0 g (0.0782 mol) **5** in 50 ml CH₃CN werden 5.1 g (0.0287 mol) SbF₃ — incl. 10% Überschuß — und eine Spatelspitze AlCl₃ gegeben. Unter kräftigem Rühren wird 22 h unter Rückfluß gekocht, 1 d stehengelassen und vom Bodenkörper dekantiert. Das schwarz-braune Reaktionsgemisch wird vom Lösungsmittel befreit und mehrfach i. Vak. destilliert. Sdp. 62°C/0.05 Torr. Ausb. 11.0 g (41.1%, bez. auf **5**).

IR (KBr): 1530 sw, 1507 sh, 1477 sst, 1396 sw, 1367 sh, 1334 sst, 1120 sw, 1084 st, 1057 st, 1036 sh, 904 st, 877 st, 834 sh, 820 sh, 806 st, 790 m, 760 m, 731 sw, 679 st, 643 sw, 621 st, 576 sst, 555 st, 534 sw, 505 sw, 466 m, 440 sw cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 339 M⁺ (6%), 320 [M - F]⁺ (13), 304 [M - Cl]⁺ (42), 222 [M - CCl₃]⁺ (100) sowie weitere Bruchstücke.

C₂Cl₅FN₃OPS (341.3) Ber. C 7.03 Cl 51.98 F 5.56 N 12.29 P 9.08 S 9.37
Gef. C 6.95 Cl 52.68 F 4.97 N 11.84 P 9.32 S 9.21

[153/77]