

Reaktionen des 3,3-Dichlor-1-fluor-5-trifluormethyl- $1\lambda^4,2,4,6,3\lambda^5$ -thiatriazaphosphorin-1-oxids

Walter Heider, Burghard Hoge und Oskar Glemser*

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

Eingegangen am 11. Mai 1977

Die Titelverbindung **5**⁴⁾ reagiert mit sekundären Aminen HNR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ im Molverhältnis 1 : 1 : 1 zu **9** und **10**, mit primären Aminen H_2NR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) und $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ im Molverhältnis 1 : 2 : 2 zu **11** und **12** unter Fluorwanderung vom Schwefel zum Phosphor. Aus **9** und SbF_3 ist die am Phosphor fluorierte Verbindung **13** zugänglich. Der Mechanismus der Disubstitution mit nachfolgender Fluorwanderung wird exemplarisch an **14**, **15** und **16** untersucht. – Die IR-, Massen-, ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Reactions of 3,3-Dichloro-1-fluoro-5-trifluoromethyl- $1\lambda^4,2,4,6,3\lambda^5$ -thiatriazaphosphorine 1-Oxide

The title compound **5**⁴⁾ reacts with secondary amines HNR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) and $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ in a molar ratio 1 : 1 : 1 to give **9** and **10**, with primary amines H_2NR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) and $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ in a molar ratio 1 : 2 : 2 by rearrangement of an F-atom to form **11** and **12**. The P-fluorinated compound **13** is obtained from **9** and SbF_3 . Exemplarily the mechanism of the disubstitution followed by fluorine rearrangement is studied using **14**, **15** and **16**. – The IR, mass, ¹H, ¹⁹F, and ³¹P NMR spectra of the compounds are reported.

In Weiterführung unserer Untersuchungen der cyclischen Phosphornitrilsulfanurhalogenide^{1, 2, 3)} gelang uns kürzlich die Darstellung von $(\text{NSOCl})(\text{NCCF}_3)(\text{NPCl}_2)$ **4**⁴⁾, das sich formal aus $(\text{NSOCl})_2(\text{NPCl}_2)$ **1**^{5, 6, 3, 7)} nach Ersatz einer (NSOCl)- durch eine (NCCF₃)-Gruppierung erhalten läßt. Die Umsetzung von **4** mit AgF_2 liefert in guten Ausbeuten den teilfluorierten Ring $(\text{NSOF})(\text{NCCF}_3)(\text{NPCl}_2)$ ⁴⁾ **5**. – Im Rahmen dieser Arbeit führte der sukzessive Ersatz der am Phosphor gebundenen Chlor- bzw. des am Schwefel gebundenen Fluoratoms zu den entsprechenden Mono- und Disubstitutionsprodukten, ein Trisubstitutionsprodukt von **5** konnte NMR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

¹⁾ U. Klingebiel und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 467 (1972).

²⁾ U. Klingebiel, T.-P. Lin, B. Buss und O. Glemser, Chem. Ber. **106**, 2969 (1973).

³⁾ W. Heider, U. Klingebiel, T.-P. Lin und O. Glemser, Chem. Ber. **107**, 592 (1974).

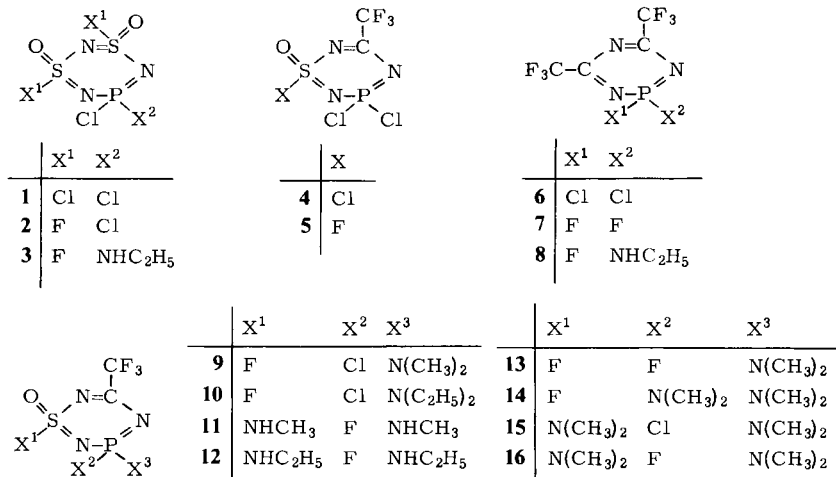
⁴⁾ W. Heider und O. Glemser, Chem. Ber. **111**, 731 (1978), vorstehend.

⁵⁾ R. Clipsham, R. M. Hart und M. A. Whitehead, Inorg. Chem. **8**, 2431 (1969).

⁶⁾ H. H. Baalmann, H. P. Velvis und J. C. van de Grampel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 1935 (1972).

⁷⁾ W. Haubold, E. Fluck und M. Becke-Goehring, Z. Anorg. Allg. Chem. **367**, 269 (1973).

Hinsichtlich seines Reaktionsverhaltens gegenüber Aminen und der Stabilität der Derivate nimmt **5** eine Mittelstellung zwischen $(\text{NSOF})_2(\text{NPCl}_2)_2$ **2**³⁾ und $(\text{NCCF}_3)_2(\text{NPF}_2)_2$ **7**⁸⁾ ein. Dieses ermöglicht einen ersten Vergleich des Einflusses der (NCCF_3) -Funktion einerseits und der (NSOF) -Funktion andererseits auf die relative Elektronendichte am Ringphosphoratom. Da unter anderem hiervon die Lage des ³¹P-NMR-Signals abhängt, kann die chemische Verschiebung desselben als ein Maß für die relative Elektronendichte dienen.



9-16

5 liefert nur mit sekundären Aminen HNR_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) bei Raumtemperatur stabile Monosubstitutionsprodukte, die Monoderivate von primären Aminen H_2NR ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) polymerisieren bei ca. -10°C , bei Zweitsubstitution mit primären Aminen wird die Aminogruppe fast ausschließlich an den Schwefel gebunden.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ von S,N,P,C-Heterocyclen

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	Literatur
1	-27	13)
2	-30.45	13)
4	-52.3	4)
5	-51.2	4)
6	-62.7	10)

⁸⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. **110**, 1148 (1977).

⁹⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 297, 298, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

¹⁰⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. **109**, 2960 (1976).

¹¹⁾ I. W. Dawson, J. B. Hynes, K. Niedenzu und W. Sawodny, Spectrochim. Acta, Part A **23** (5), 1211 (1967).

¹²⁾ J. Weidlein, E. Schmid und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 280 (1976).

¹³⁾ Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 32, Teil 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977.

Es ist zu erwarten, daß die Trifluormethylgruppe einen starken Elektronenzug⁹⁾ auf das Ringgerüst ausübt und damit die Elektronendichte am Phosphoratom erniedrigt. In Tab. 1 kommt zum Ausdruck, daß dieser Effekt der CF₃-Gruppe sehr viel größer ist als der des Fluoratoms einer (NSOF)-Gruppierung.

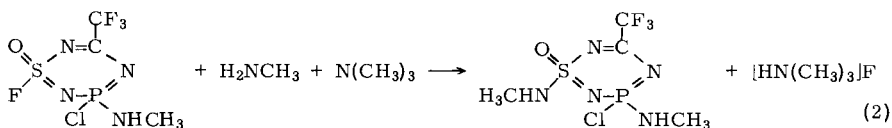
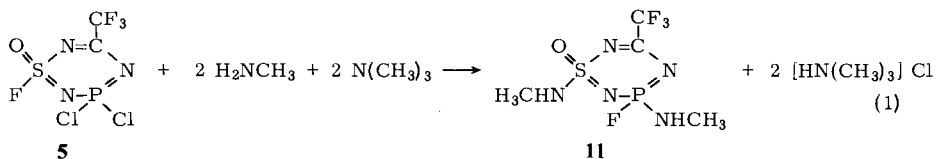
Die verringerte Elektronendichte am Phosphor in **5** führt zu einer Erhöhung der Acidität des NH-Protons in Aminoderivaten, was an den chemischen Verschiebungen in den ¹H-NMR-Spektren abzulesen ist (siehe Tab. 2).

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ¹H(NH) von monoalkylamin-substituierten S,N,P,C-Heterocyclen

Verb.	δ ¹ H	Literatur
3	-4.58	3)
12	-5.8	4)
8	-3.68	8)

Wegen des Befundes, daß einerseits von **7** stabile Derivate mit primären Aminen existieren⁸⁾, andererseits in **5** die Zweitsubstitution am Schwefel erfolgt, nehmen wir bei den Umsetzungen von **5** mit primären Aminen im Molverhältnis 1:1 eine intermolekulare Polymerisation unter HF-Abspaltung an.

11 und **12** tragen nicht, wie zunächst erwartet, am Phosphoratom ein Chlor-, sondern ein Fluoratom; entsprechend Gl. (1) wird in stöchiometrischer Menge [HN(CH₃)₃]Cl isoliert.



Wir halten einen Halogenaustausch durch einen nucleophilen Angriff des gemäß Gl. (2) intermediär gebildeten [HN(CH₃)₃]F am Phosphor für sehr wahrscheinlich.

Zur Klärung versuchten wir, die einzelnen Reaktionsschritte am Beispiel der Dimethylaminoderivate **14**–**16** nachzuvollziehen. **14**, erhalten aus **9** und (CH₃)₃SiN(CH₃)₂, stellt jedoch nicht das Gl. (2) entsprechende Zwischenprodukt dar, sondern die am Phosphor disubstituierte Verbindung. Erst die Umsetzung von **4** mit HN(CH₃)₂ gemäß Gl. (1) führt zu der gewünschten, am Phosphor chlorierten Verbindung **15**, während die im gleichen Molverhältnis durchgeführte Reaktion von **5** mit NH(CH₃)₂ überwiegend **16** und in geringem Maße **14** liefert. **15** und [HN(CH₃)₃]F in Ether reagieren infolge

Alterung des Trimethylammonium-fluorids nur sehr langsam, was wir anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums im Vergleich mit **16** erkennen konnten. Obwohl keine weiteren Untersuchungen über den Mechanismus vorliegen, nehmen wir an, daß $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{F}$ zum Halogenaustausch nur in sehr fein verteilter Form befähigt ist. Nach einem anderen Mechanismus kann **9** unter katalytischer Wirkung von AlCl_3 mit SbF_3 am Phosphor zu **13** fluoriert werden. Bezüglich der Ringebene können die am Phosphor und Schwefel gebundenen Fluoratome in **13** in *cis*- und in *trans*-Stellung zueinander angeordnet sein. Im ^{19}F -NMR-Spektrum kann das *cis*-Isomere anhand einer Raumkopplung zwischen den beiden Fluorkernen vom *trans*-Isomeren unterschieden werden. Aufgrund der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **9** – **12**, **15** und **16** wird auf ein *cis,trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 geschlossen, eine destillative Trennung war nicht möglich.

Die Thiatriazaphosphorin-Derivate **9**, **10** und **13** sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, **11**, **12** und **14** – **16** farblose Festkörper, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind. Im Gegensatz zu den Mono- werden die Disubstitutionsprodukte erst durch kochendes Wasser langsam hydrolysiert. Infolge Wasserstoffbrückenbindungen liegen die Schmelzpunkte von **11** und **12** um 20–40°C über denen der Dimethylaminoderivate.

Die Löslichkeit in polaren wie in unpolaren Lösungsmitteln nimmt von den di- zu den monoalkylamino-substituierten Verbindungen stark ab.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen^{a)} $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$ und $\delta^{31}\text{P}$ der dargestellten Verbindungen^{b)}

Verb.	$\delta^1\text{H}^c)$	$\delta^{19}\text{F}^d)$	$\delta^{31}\text{P}^e)$
9	–2.9, –2.92 ^{f)}	76.22, 76.16 (CF_3) –75.0, –77.45 (SF)	–43.7
10	–1.3 (CH_3) –3.38 (CH_2) } ^{g)}	76.19, 76.3 (CF_3) –74.9, –77.1 (SF)	–40.6
11	–2.7, –2.78 ^{f)} (PNCH_3) –2.6 ^{h)} , –2.64 (SNCH_3) ^{f)}	75.77, 75.67 (CF_3) 60.14, 59.71 (PF)	–28.8
12	–1.21 (CH_3) –3.15, –4.38 (PNCH_2) –3.04, –4.29 (SNCH_2) } ^{f)} –5.8 (NH)	75.72, 75.60 (CF_3) 60.14, 58.32 (PF)	–27.56
13	–2.89, –2.92 ^{f)}	75.9 (CF_3) 66.4(<i>cis</i>), 60.3(<i>trans</i>) (PF) –80.0(<i>cis</i>), –81.5(<i>trans</i>) (SF)	–28.8
14	–2.70, –2.72 ^{f)}	75.98 (CF_3) –77.7 (SF)	–30.8
15	–2.82 ^{g)} (PNCH_3) –2.74, –2.8 (SNCH_3) ^{f)}	75.49, 75.64 (CF_3) ^{f)}	–42.15
16	–2.78, –2.81 (PNCH_3) –2.75, –2.77 (SNCH_3) } ^{f)}	75.37, 75.39 (CF_3) 66.0, 61.2 (PF) } ^{f)}	–28.6

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

b) **9**, **10**, **12** – **16** als 30proz. Lösung, **11** als 5proz. Lösung in CH_2Cl_2 .

c) Bez. auf int. TMS.

d) Bez. auf int. CFCl_3 .

e) Bez. auf ext. 85proz. H_3PO_4 .

f) *cis,trans*-Isomere.

g) *cis,trans*-Verschiebung < 1 Hz.

h) $\delta^1\text{H}$ wegen starker Linienverbreiterung nicht bestimmbar.

Tab. 4. Kopplungskonstanten^{a)} $^3J_{\text{HP}}^{\text{f)}$, $^5J_{\text{HP}}^{\text{b)}$, $^3J_{\text{PF}}$, $^4J_{\text{PF}}$, $^1J_{\text{PF}}$ und $^4J_{\text{FF}}$ (Hz) der dargestellten Verbindungen^{c)}

Verb.	$^3J_{\text{HP}(\text{PNCH}_2)}$	$^5J_{\text{HP}(\text{SNCH}_2)}$	$^3J_{\text{PF}(\text{SF-P})}$	$^4J_{\text{PF}(\text{CF}_3\text{-P})}$	$^1J_{\text{PF}}$	$^4J_{\text{FF}(\text{SF-PF})}$
9	15.75 } 15.55 } ^{d)}		5.1 } 6.6 } ^{d)}	7.2 } 7.2 } ^{d)}		
10	16 ^{e)}		4.9 } 6 } ^{d)}	7.3 } 7 } ^{d)}		
11	14 } 15 } ^{d)}	<1		6.8 } 6.8 } ^{d)}	928 } 955 } ^{d)}	
12	20.2 } 15.0 } ^{d)}	<1		6.8 } 6.8 } ^{d)}	931 } 957 } ^{d)}	
13	11.9 } 11.9 } ^{d)}		2.5 <i>cis</i> 8.3 <i>trans</i>	6.4	946 <i>cis</i> 978 <i>trans</i>	18.4 <i>cis</i>
14	11.8 } 11.6 } ^{d)}		6.7	5.8		
15	16	0.7 } 0.6 } ^{d)}		7.3 } 7.1 } ^{d)}		
16	12 } 12 } ^{d)}	0.45 } 0.45 } ^{d)}		6.8 } 7.1 } ^{d)}	930 } 967 } ^{d)}	

^{a)} $^3J_{\text{HH}}$ in **10** und **12** \approx 7 Hz.

^{b)} Raumkopplung.

^{c)} Konzentration der Proben s. Tab. 3.

^{d)} *cis*, *trans*-Isomere.

^{e)} Siehe Tab. 3.

^{f)} $^2J_{\text{HP}(\text{PNH})}$ wegen starker Linienverbreiterung nicht bestimmbar.

In den IR-Spektren beobachtet man die intensivsten Absorptionen im Bereich 1560 bis 1000 sowie um 560 cm^{-1} . Nach Vergleichen mit bekannten Heterocyclen^{10, 11, 3, 12)} werden folgende Valenzschwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$ 1560–1510, $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ 1360–1340, $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N})$ 1220–1208 cm^{-1} . Wegen des komplizierten Aufbaues des Grundgerüsts werden keine weiteren Zuordnungen versucht.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^1\text{H}$, $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{31}\text{P}$, $^3J_{\text{HP}}$, $^5J_{\text{HP}}$, $^3J_{\text{PF}}$, $^4J_{\text{PF}}$, $^1J_{\text{PF}}$ und $^4J_{\text{FF}}$ sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt.

Entsprechend einer Wechselwirkung 1. Ordnung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Methylprotonen in **9**, **11**, **13**–**16** als Dublett, in **10** und **12** als Triplets. Die Methylenprotonen in **10** und **12** zeigen dementsprechend Dubletts von Quartetts. Eine Kopplung der NH-Protonen mit dem Ringphosphor in **11** und **12** konnte aufgrund von Linienverbreiterung nicht beobachtet werden, während eine Raumkopplung über fünf Bindungen der an den Schwefel gebundenen $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Protonen mit dem Ringphosphor in **15** und **16** von <1 Hz festgestellt wurde.

In den ^{19}F -NMR-Spektren der Verbindungen **9**–**16** treten Kopplungen der ^{19}F -Kerne der CF_3 -Gruppe mit dem ^{31}P -Kern über vier Bindungen, ferner in **9**, **10**, **13**, **14** der ^{19}F -Kerne der (NSOF)-Gruppe mit dem ^{31}P -Kern über drei Bindungen, sowie in **11**, **12** und **16** zwischen den miteinander verbundenen ^{19}F - und ^{31}P -Kernen der (PFNR_2) -Gruppe auf.

In **13** wurde eine Raumkopplung über vier Bindungen zwischen den ^{19}F -Kernen in *cis*-Stellung am Schwefel und am Phosphor beobachtet.

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.

Darstellung der Aminoderivate 9–12, 15, 16

Entsprechend einer projektierten Mono- bzw. Disubstitution werden zu 10,0 g (34,3 mmol) **5** (für **9–12, 16**) bzw. 11,5 g (34,3 mmol) **4** (für **15**) in 200 ml Diethylether nacheinander bei –70°C unter kräftigem Rühren 2,0 g (34,3 mmol) N(CH₃)₃ und 34,3 mmol Amin (für **9** und **11**) bzw. 4,0 g (68,6 mmol) N(CH₃)₃ und 68,6 mmol Amin (für **10, 12, 15, 16**) einkondensiert. Anschließend wird die Lösung langsam auf Raumtemp. gebracht und 24 h bei dieser Temp. gerührt. Das entstandene Hydrochlorid wird mittels einer N₂-Filtrationsapparatur abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird durch Vakuumdestillation gereinigt sowie anschließend **11, 12** aus CH₂Cl₂ und **15, 16** aus n-Hexan umkristallisiert. Wegen Vorliegens eines *cis,trans*-Isomerenmischens können für **9–12, 15, 16** keine exakten Siede- bzw. Schmelzpunkte angegeben werden.

Der Versuch, Derivate von **5** mit Monoalkylaminen in Gegenwart von Trimethylamin als Halogenwasserstofffänger im Molverhältnis 1 : 1 : 1 zu erhalten, nimmt zunächst einen ähnlichen Verlauf: Bei den in Ether durchgeführten Umsetzungen wird bei einer Reaktionstemperatur von –40 bis –20°C eine Halogenwasserstoffabspaltung über das feinkörnig anfallende Hydrohalogenid beobachtet. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches tritt jedoch bei ca. –10°C Polymerisation der Produkte ein, welche zusammen mit dem Hydrohalogenid eine unlösliche braune Masse bilden. Aus dem verbliebenen Lösungsmittel werden keine weiteren Produkte isoliert.

3-Chlor-3-dimethylamino-1-fluor-5-trifluormethyl-1λ⁴,2,4,6,3λ⁵-thiatriazaphosphorin-1-oxid (9): Ausb. 8,5 g (83%), Sdp. 41–43°C/0,05 Torr.

IR (KBr): 2920 sw, 1737 sw, 1535 sst, 1477 sw, 1450 sw, 1400 st, 1350 st, 1295 m, 1208 st, 1161 sst, 1125 st, 1060 sw, 1005 st, 965 sw, 891 st, 870 sw, 809 st, 760 m, 740 m, 700 m, 590 sh, 570 m, 540 m, 498 sw, 465 sw, 440 sw cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 300 M⁺ (82%), 281 [M – F]⁺ (44), 265 [M – Cl]⁺ (42), 256 [M – N(CH₃)₂]⁺ (31), 231 [M – CF₃]⁺ (14) sowie weitere Bruchstücke.

C₄H₆ClF₄N₄OPS (300,5) Ber. C 15,98 H 2,01 Cl 11,79 F 25,28 N 18,64 P 10,30 S 10,67
Gef. C 16,07 H 2,16 Cl 11,94 F 25,27 N 18,53 P 10,23 S 10,71

3-Chlor-3-diethylamino-1-fluor-5-trifluormethyl-1λ⁴,2,4,6,3λ⁵-thiatriazaphosphorin-1-oxid (10): Ausb. 8,9 g (79%), Sdp. 47–49°C/0,05 Torr.

IR (KBr): 2990 sw, 2950 sw, 1740 sw, 1670 sw, 1545 sst, 1468 sw, 1451 sw, 1408 st, 1390 m, 1360 st, 1295 sw, 1215 sst, 1162 sst, 1128 m, 1088 sw, 1079 sw, 1065 sw, 1035 st, 976 sh, 965 sw, 888 st, 870 sw, 810 st, 790 m, 760 m, 750 sw, 730 m, 688 m, 595 sh, 575 m, 545 m, 530 sw, 502 sw, 470 sw cm⁻¹. — MS (70 eV): *m/e* = 328 M⁺ (10%), 313 [M – CH₃]⁺ (89), 309 [M – F]⁺ (9), 293 [M – Cl]⁺ (8) sowie weitere Bruchstücke.

C₆H₁₀ClF₄N₄OPS (328,7) Ber. C 21,93 H 3,07 Cl 10,79 F 23,12 N 17,05 P 9,42 S 9,76
Gef. C 21,90 H 3,05 Cl 10,80 F 23,5 N 17,06 P 9,36 S 9,74

3-Fluor-1,3-bis(methylamino)-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (11): Ausb. 2.3 g (24%), Sdp. 133–137°C/0.05 Torr, Schmp. 94–98°C.

IR (KBr): 3210 m, 2950 sw, 2920 sw, 1520 sst, 1440 m, 1285 sst, 1230 sh, 1210 sst, 1155 sst, 1140 sh, 1105 st, 1080 m, 975 sw, 930 m, 890 st, 845 st, 803 m, 764 sw, 749 sw, 695 sw, 578 sw, 560 m, 522 m, 510 m, 467 m, 455 m cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 281 M^+$ (36%), 262 [M – F]⁺ (13), 251 [M – NHCH₃]⁺ (64) sowie weitere Bruchstücke.

C₄H₈F₄N₅OPS (281.2) Ber. C 17.09 H 2.85 Cl 0.00 F 27.05 N 24.92 P 11.03 S 11.39
Gef. C 17.45 H 2.92 Cl 0.92 F 27.1 N 24.18 P 10.86 S 10.87

1,3-Bis(ethylamino)-3-fluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (12): Ausb. 7.2 g (68%), Sdp. 95–98°C/0.05 Torr, Schmp. 94–98°C.

IR (Nujol): 3220 m, 2950 m, 1720 sw, 1511 sst, 1455 sst, 1433 sh, 1375 m, 1240 st, 1202 sst, 1150 sst, 1109 sst, 1090 sh, 1070 m, 1000 sw, 970 m, 950 sw, 905 st, 892 st, 858 st, 810 m, 766 m, 748 sw, 695 sw, 575 sw, 520 m, 488 m cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 309 M^+$ (21%), 294 [M – CH₃]⁺ (16), 290 [M – F]⁺ (9) sowie weitere Bruchstücke.

C₆H₁₂F₄N₅OPS (309.2) Ber. C 23.32 H 3.89 F 24.58 N 22.65 P 10.02 S 10.37
Gef. C 23.46 H 4.12 F 24.3 N 22.58 P 10.15 S 10.44

3-Chlor-1,3-bis(dimethylamino)-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (15): Ausb. 4.8 g (43%), Sdp. 83–85°C/0.05 Torr, Schmp. 54–59°C.

IR (KBr): 2972 sw, 2925 m, 2892 sh, 2854 sw, 2807 sw, 1736 sw, 1662 sw, 1623 sw, 1515 sst, 1468 m, 1455 m, 1430 sh, 1410 sw, 1284 sst, 1211 sst, 1120 st, 1057 sw, 1045 sh, 998 st, 950 st, 887 st, 843 m, 775 m, 742 m, 714 m, 678 m, 590 sh, 560 st, 542 m, 522 m, 500 sw, 470 sw, 440 sw cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 325 M^+$ (100%), 306 [M – F]⁺ (13), 290 [M – Cl]⁺ (12), 281 [M – N(CH₃)₂]⁺ (82), 256 [M – CF₃]⁺ (5) sowie weitere Bruchstücke.

C₆H₁₂ClF₃N₅OPS (325.7) Ber. C 22.13 H 3.69 Cl 10.91 F 17.53 N 21.52 P 9.53 S 9.84
Gef. C 22.17 H 3.75 Cl 11.42 F 17.96 N 21.53 P 9.37 S 9.67

1,3-Bis(dimethylamino)-3-fluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (16): Ausb. 5.7 g (54%), Sdp. 80–83°C/0.05 Torr, Schmp. 53–57°C.

IR (KBr): 2930 m, 2860 sw, 2821 sw, 1797 sw, 1710 sw, 1656 sw, 1560 sst, 1525 sst, 1486 sh, 1456 st, 1412 sh, 1396 st, 1338 sst, 1286 sst, 1210 sst, 1152 sst, 1061 st, 1010 sst, 996 sst, 957 sst, 895 sst, 855 st, 843 st, 804 st, 780 st, 764 st, 750 st, 712 sst, 677 m, 662 m, 577 sw, 545 st, 535 st, 492 st, 470 m, 455 sw cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 309 M^+$ (82%), 294 [M – CH₃]⁺ (5), 290 [M – F]⁺ (22), 265 [M – N(CH₃)₂]⁺ (22) sowie weitere Bruchstücke.

C₆H₁₂F₄N₅OPS (309.2) Ber. C 23.3 H 3.88 Cl 0.00 F 24.59 S 10.36
Gef. C 23.74 H 3.77 Cl 1.02 F 24.6 S 10.37

3-Dimethylamino-1,3-difluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (13): Zu 9.0 g (30 mmol) *cis,trans*-**9** in 30 ml CH₃CN werden 1.8 g (10 mmol) SbF₃ sowie eine Spatelspitze gepulvertes AlCl₃ gegeben. Unter kräftigem Rühren wird das Reaktionsgemisch auf 80°C erwärmt und 4 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen wird vom ausgefallenen SbCl₃ dekantiert, CH₃CN unter reduziertem Druck abdestilliert und der Rückstand bei 1.5 Torr durch dreifache Destillation gereinigt. Ausb. 7.7 g (90%, bez. auf **9**), Sdp. 63–65°C/1.5 Torr.

IR (KBr): 2940 sw, 1743 sw, 1553 sst, 1490 sw, 1452 sw, 1405 st, 1350 sst, 1315 st, 1215 sst, 1160 sst, 1065 sw, 1020 sst, 975 m, 935 st, 890 sst, 870 st, 810 st, 760 st, 741 st, 688 st, 578 sw, 543 st, 492 m, 460 sw cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 284 M^+$ (75%), 269 [M – CH₃]⁺ (9), 265 [M – F]⁺ (35), 240 [M – N(CH₃)₂]⁺ (29), 215 [M – CF₃]⁺ (11) sowie weitere Bruchstücke.

C₄H₆F₅N₄OPS (284.1) Ber. C 16.91 H 2.13 F 33.43 N 19.72 P 10.90 S 11.28
Gef. C 17.03 H 2.14 F 33.2 N 19.89 P 10.73 S 11.22

3,3-Bis(dimethylamino)-1-fluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiazaphosphorin-1-oxid (**14**): Zu 9.5 g (31.6 mmol) **9** in 30 ml 1,2-Dichlorethan werden unter kräftigem Rühren bei 0°C 3.7 g (31.6 mmol) (CH₃)₃SiN(CH₃)₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgeheizt und 5 h bei der Temperatur des siedenden 1,2-Dichlorethans gehalten. Anschließend wird das Lösungsmittel und das gebildete Chlortrimethylsilan i. Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand besteht aus einer braun-gelben Flüssigkeit, aus der das Produkt durch dreifaches Destillieren bei 0.05 Torr und 120°C Ölbadtemp. als farblose Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt, erhältlich ist. Bei Einsatz eines Überschusses von (CH₃)₃SiN(CH₃)₂ tritt Trisubstitution ein. Ausb. 5.5 g (56%, bez. auf **9**), Sdp. 75°C/0.05 Torr, Schmp. 51.5°C.

IR (KBr): 2920 m, 2860 m, 2820 m, 1753 sw, 1563 m, 1547 st, 1528 st, 1462 m, 1450 m, 1395 m, 1343 m, 1296 m, 1276 st, 1267 st, 1214 sst, 1147 sst, 1125 sst, 1061 st, 1003 sst, 954 st, 895 st, 880 st, 856 st, 810 m, 785 m, 770 m, 763 st, 755 m, 717 m, 700 st, 665 m, 606 sh, 582 sw, 545 m, 508 sw, 495 m, 478 sw, 462 sw cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/e = 309$ M⁺ (80%), 290 [M – F]⁺ (40), 265 [M – N(CH₃)₂]⁺ (23) sowie weitere Bruchstücke.

C₆H₁₂F₄N₅OPS (309.2) Ber. C 23.32 H 3.89 Cl 0.00 F 24.6 N 22.66 P 10.03 S 10.36

Gef. C 23.41 H 3.93 Cl 0.74 F 24.07 N 22.51 P 9.83 S 10.28

[154/77]