

Zur Darstellung und Hydrolyse des 1,3,3-Trifluor-5-trifluor-methyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxids, eines perfluorierten S,N,P,C-Ringsystems

Walter Heider und Oskar Glemser*

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

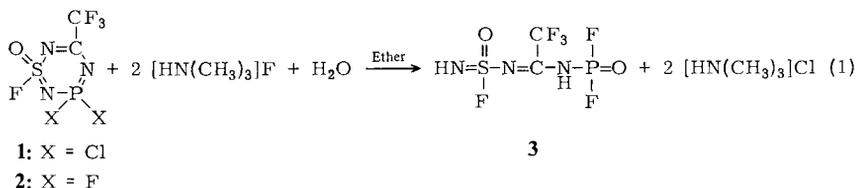
Eingegangen am 11. Mai 1977

Verbindung **1**^{1,2)} läßt sich unter katalytischer Wirkung von AlCl₃ zur Titelverbindung **2** fluorieren. Aus **2** und H₂O im Molverhältnis 1:1 bzw. aus **1**, [HN(CH₃)₃]F und H₂O im Molverhältnis 1:2:1 wird das Hydrolyseprodukt **3** erhalten, das wahrscheinlich eine acyclische Struktur aufweist. – Die IR-, Massen-, ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Synthesis and Hydrolysis of 1,3,3-Trifluoro-5-trifluoromethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorine 1-Oxide, a Perfluorinated S,N,P,C-Ring System

Catalysed by AlCl₃ **1**^{1,2)} is fluorinated by SbF₃ to form the title compound **2**. Either from **2** and H₂O in a molar ratio 1:1 or from **1**, [HN(CH₃)₃]F, and H₂O in a molar ratio 1:2:1 **3** is obtained, probably representing an acyclic structure. – The IR, mass, ¹H, ¹⁹F, and ³¹P NMR spectra are discussed.

Kürzlich berichteten wir über die Umsetzung von (NSOF)(NCCF₃)(NPCl₂) **1** mit Aminen²⁾. Hieraus ließ sich zweierlei erkennen: Erstens ist **1** bezüglich seiner Reaktivität am Phosphor gegenüber nucleophilen Agenzien zwischen (NSOF)₂(NPCl₂)³⁾ und (NCCF₃)₂(NPCl₂)⁴⁾ einzuordnen, zweitens läßt sich das Chloratom der monosubstituierten PCl₂-Funktion nucleophil durch Fluor austauschen. – In dem Gemisch aus [HN(CH₃)₃]F und **1** wurde bis 40°C keine Reaktion beobachtet, ebenso nicht in dem System HF – 1/Ether. Bei Erhöhung der Fluorid-Ionen-Konzentration durch Zugabe von H₂O trat Substitution am Phosphor und Addition von Wasser ein [Gl. (1)].



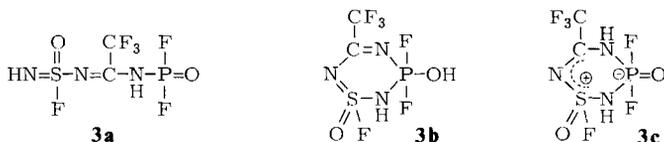
¹⁾ W. Heider und O. Glemser, Chem. Ber. 111, 731 (1978).

²⁾ W. Heider, B. Hoge und O. Glemser, Chem. Ber. 111, 737 (1978), vorstehend.

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

⁴⁾ G. Schöning und O. Glemser, Chem. Ber. 110, 3231 (1977).

Das gleiche Produkt **3** erhielten wir als das Ergebnis der ersten Hydrolysestufe von **2**. Die Reaktionen verliefen vollständig im Sinne der angegebenen Gleichung. Für das Hydrolyseprodukt sind prinzipiell drei Isomere denkbar.



Aufgrund der ^{31}P -Kernresonanz können wir die zwitterionische Form **3c** ausschließen⁵⁾. Die cyclische Form **3b** sollte wegen der starken Tendenz zur Ausbildung von $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindungen, welche aus Umlagerungsreaktionen bekannt ist^{6,7)}, thermisch sehr instabil sein.

Im IR-Spektrum deuten breite, im Bereich von 2250 bis 3100 cm^{-1} auftretende Banden, die bei der entsprechenden deuterierten Verbindung **4**⁹⁾ um 790 cm^{-1} in Richtung niedrigerer Wellenzahlen verschoben sind, auf inter- und/oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Absorptionen im Bereich von 1400 bis 1100 cm^{-1} können zur Klärung nicht herangezogen werden, da hier sowohl die Valenzschwingungen der $\text{P}=\text{O}$ -als auch der $\text{P}=\text{N}$ -, $\text{S}=\text{O}$ - und $\text{S}=\text{N}$ -Funktionen zu erwarten sind.



Zur weiteren Konstitutionsaufklärung wurden die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen und denen von **2**, HNSOF_2 ⁹⁾, $\text{SPF}_2\text{NHPOF}_2$ ¹⁰⁾ und **5** gegenübergestellt (Tab.).

Wegen des Auftretens von zwei Signalen im ^1H -NMR-Spektrum, der geringen positiven chemischen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum – typisch für vierfach koordinierten Phosphor –, zwei äquivalenten Fluoratomen am Phosphoratom und des Rückgangs der Kopplungskonstante $^4J_{\text{PF}}$ infolge einer NH -Brücke zwischen dem Phosphor- und dem Gerüstkohlenstoffatom halten wir die acyclische Form **3a** für sehr wahrscheinlich. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung und infolge Raumkopplung zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum das Signal des am Schwefel gebundenen Fluoratoms als Triplett von Dubletts, die CF_3 -Gruppe als Dublett und die am Phosphor gebundenen Fluoratome als Dublett von Dubletts, das ^{31}P -NMR-Spektrum das Signal des Phosphoratoms als Triplett. Aufgrund der Umsetzungen von **1** mit Aminen²⁾ können wir voraussetzen, daß bei der Hydrolyse von **1** der Angriff des Wassers an der PF_2 -Funktion einsetzt.

3 ist bei Raumtemperatur eine farblose, zähe Flüssigkeit, die im Vakuum unzersetzt destilliert werden kann.

⁵⁾ G. Schöning und O. Glemser, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 117 (1977).

⁶⁾ H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 191 (1971).

⁷⁾ G. Schöning, U. Klingebiel und O. Glemser, Chem. Ber. **107**, 3756 (1974).

⁸⁾ Siehe experimentellen Teil.

⁹⁾ G. W. Parshall, R. Cramer und R. E. Forster, Inorg. Chem. **1**, 677 (1962).

¹⁰⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **103**, 3114 (1970).

Tab.: Chemische Verschiebungen^{a)} δ¹H, δ¹⁹F, δ³¹P und Kopplungskonstanten^{b)} ¹J_{PF}, ²J_{PF}, ³J_{PF}, ⁴J_{PF}, ⁵J_{PF}, ⁶J_{PF} (Hz) der dargestellten^{b)} und bekannter Verbindungen

Verb.	δ ¹ H ^{c)}	δ ¹⁹ F ^{d)}	δ ³¹ P ^{e)}	¹ J _{PF}	³ J _{PF}	⁴ J _{PF} ^{f)}	⁵ J _{PF} ^{f)}	⁶ J _{PF} ^{f)}	Lit.
2		76.23 (CF ₃)	-18.4	968.45 <i>cis</i> 992.25 <i>trans</i>	4	7.8			19.2 <i>cis</i>
		69.86 <i>cis</i>							2.7 <i>trans</i>
		64.69 <i>trans</i>							
		-82.7 (SF)							
3		74.7 (CF ₃)	+24.39	996.4					5.1
	-8.7 (SNH)	72.1 (PF ₂)							
	-9.6 (PNH)	-67.9 (SF)							
HNSOF ₂	-7.56								9)
SPF ₂ NHPOF ₂	-9.0	71.6 (PF)	17.6 (POF ₂)	1005.5					10)
5		71.8 (CF ₃)	8.4			2.4			8)

^{a)} δ¹H, δ¹⁹F, δ³¹P < 0 bedeutet niedrigere Feldstärke rel. zum Standard.

^{b)} **2** wurde als 10proz. Lösung in Cyclohexan, **3** als 10proz. Lösung in CH₂Cl₂ vermessen.

^{c)} Bez. auf int. TMS.

^{d)} Bez. auf int. CFCl₃.

^{e)} Bez. auf ext. 85proz. H₃PO₄.

^{f)} Raumkopplung.

^{g)} ²J_{PF} wurde infolge starker Linienverbreiterung nicht beobachtet.

1 läßt sich in Gegenwart von AlCl_3 mit SbF_3 bei erhöhter Temperatur zur perfluorierten Verbindung **2** umsetzen. Mit diesem Verhalten steht **1** bezüglich der Stabilität seines Ringgerüsts zwischen dem weniger stabilen $(\text{NSOF})_2(\text{NPCL}_2)^3$ und $(\text{NCCF}_3)_2(\text{NPCL}_2)^4$. **2** ist eine bei Raumtemperatur farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich durch einen stechenden Geruch auszeichnet und bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit stark raucht. Bei Normaldruck läßt sie sich unzersetzt destillieren und hat einen Siedepunkt vergleichbar mit den Siedepunkten von $(\text{NSOF})_3$ ¹¹, $(\text{NPF}_2)_3$ ¹² und $(\text{NCCF}_3)_3$ ^{13, 14}. Die Mischbarkeit mit polaren wie unpolaren Lösungsmitteln ist unbegrenzt.

Im IR-Spektrum von **2** beobachtet man im Bereich von 1550 bis 1150 cm^{-1} die intensivsten Absorptionen, die aufgrund von Vergleichen mit bekannten Heterocyclen^{15–18} folgenden Valenzschwingungen zuzuordnen sind: $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$ 1522 , $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ 1382 , $\nu_{\text{as}}(\text{P}=\text{N})$ 1225 und $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{N})$ 1176 cm^{-1} .

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $(\text{NSOF})_x(\text{NCCF}_3)(\text{NP}_x\text{F}_x\text{F}_x)$ mit miteinander gekoppelten ^{19}F -Kernen am Phosphor und Schwefel und dem ^{31}P -Kern ist vom Typ ABMX. Für den AX-, BX-, AM-, BM- sowie den MX-Teil gelten $J/\nu_0 \delta < 1$, so daß sie als Spektren erster Ordnung behandelt werden können. Der ABX-Teil (siehe Abb.), ein Dublett von Multipletts mit dem Zentrum $Z = -4036.6 \text{ Hz}$, läßt sich so auf ein AB-Spektrum reduzieren, aus dem sich mit $^2J_{\text{AB}} = 89.7 \text{ Hz}$, $2C = 323.15 \text{ Hz}$, $\nu_0 \delta = 310.45 \text{ Hz}$ und $Z = -4036.6 \text{ Hz}$ die Parameter $\nu_{\text{A}} = 64.69 \text{ ppm}$ und $\nu_{\text{B}} = 69.86 \text{ ppm}$ entnehmen lassen¹⁹ (Tab.).

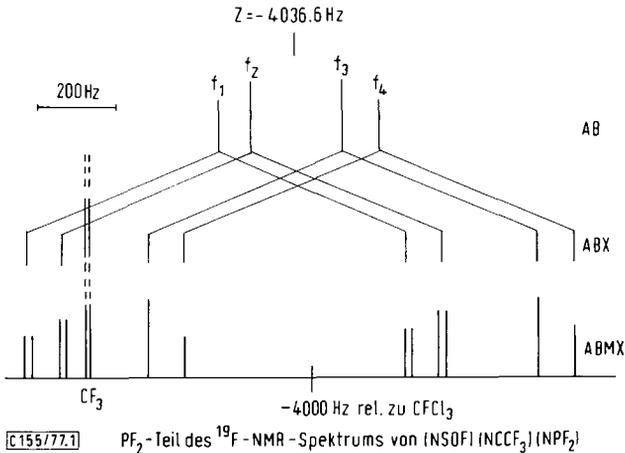


Abb.: PF_2 -Teil des ^{19}F -NMR-Spektrums von **2**, reduziert auf ein AB-System

¹¹ F. Seel und G. Simon, Z. Naturforsch., Teil B **19**, 354 (1964).

¹² F. Seel und L. Rühl, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 293 (1955).

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

¹⁴ T. R. Norton, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3527 (1950).

¹⁵ J. W. Dawson, J. B. Hynes, K. Niedenzu und W. Sawodny, Spectrochim. Acta, Part A **23**, 1211 (1967).

¹⁶ J. Weidlein, E. Schmid und E. Fluck, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 280 (1976).

¹⁷ A. J. Banister und B. Bell, J. Chem. Soc. A **1970**, 1659.

¹⁸ M. Grayson und E. J. Griffith, Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 6, S. 324–345, Interscience Publishers, New York 1969.

¹⁹ H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 163, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung und infolge Raumkopplung zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum das Signal des am Schwefel gebundenen Fluoratoms als Dublett von Dubletts von Dubletts, das Signal der CF_3 -Gruppe als Dublett und das ^{31}P -NMR-Spektrum das Signal des ^{31}P -Kerns als zwei Dubletts von Multipletts.

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 (Peaks $> m/e = 100$ mit mehr als 5% rel. Int.). – ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E. – ^{31}P -NMR-Spektren: HFX 90 Bruker-Kernresonanzgerät.

1,3,3-Trifluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (**2**): Zu 10.0 g (34.3 mmol) 3,3-Dichlor-1-fluor-5-trifluormethyl-1 λ^4 ,2,4,6,3 λ^5 -thiatriazaphosphorin-1-oxid (**1**) werden 2.0 g (11.4 mmol) fein gepulvertes und getrocknetes SbF_3 sowie eine Spatelspitze AlCl_3 gegeben. Das Gemisch wird unter Rühren langsam aufgeheizt, bis das SbF_3 in der Schmelze gelöst ist. Bei 150°C ist der Beginn der Reaktion zu erkennen. Das Reaktionsgemisch wird 5–7 min bei 150 – 170°C gehalten, bis ein kräftiger Rückfluß einer farblosen Flüssigkeit am Kühler beobachtet wird. Nach Abkühlen werden alle i. Ölpumpenvak. flüchtigen Bestandteile in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage gezogen und anschließend bei Normaldruck fraktioniert. Ausb. 2.0 g (23%), Sdp. $78^\circ\text{C}/760$ Torr.

IR (KBr): 1671 sw, 1616 sw, 1522 sst, 1435 m, 1382 st, 1367 st, 1225 sst, 1176 sst, 1046 st, 984 sst, 910 st, 850 st, 820 st, 768 sw, 750 sw, 720 st, 635 sw, 590 sw, 546 st, 497 st, 464 sw, 433 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 259 \text{ M}^+$ (85%), 240 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (30), 190 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (100) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{OPS}$ (259.1) Ber. C 9.27 Cl 0.00 F 44.02 N 16.22 P 11.97 S 12.36
Gef. C 9.13 Cl 0.24 F 43.5 N 15.87 P 11.72 S 12.13

N^1 -Difluorosphoryl-2,2,2-trifluor- N^2 -(fluorsulfonimidoyl)acetamidin (**3**)

a) Zu 0.2 g (10.8 mmol) H_2O in 50 ml Ether werden bei -40°C 2.8 g (10.8 mmol) **2** in Ether gegeben. Das Gemisch wird langsam aufgetaut und 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die durch zweifache Vakuumdestillation gereinigt wird. Ausb. 1.5 g (51%), Sdp. $77^\circ\text{C}/0.05$ Torr.

b) Zu 0.6 g (34.3 mmol) H_2O in 200 ml Ether werden 5.4 g (68.6 mmol) $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{F}$ gegeben und 1 d kräftig gerührt. Anschließend gibt man bei -70°C 10.0 g (34.3 mmol) **1** in Ether zu, läßt das Gemisch auf Raumtemp. auftauen und rührt 12 h kräftig bei dieser Temperatur. $[\text{HN}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$ wird mit Hilfe einer N_2 -Filtrationsapparatur abgetrennt. Weitere Aufarbeitung analog zu a). Ausb. 2.3 g (25%), Sdp. $77^\circ\text{C}/0.05$ Torr.

IR (KBr): 3350 m, 3282 m, 3100 st, b, 1735 sh, 1680 sst, 1600 st, 1506 sw, 1447 sw, 1353 sst, 1320 sst, 1230 sst, 1195 sst, 1120 sw, 940 st, 870 st, 813 m, 797 m, 737 sw, 688 m, 604 sw, 566 sw, 530 m, 523 m, 500 m, 453 sw, 412 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 277 \text{ M}^+$ (22%), 258 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (5), 257 $[\text{M} - \text{HF}]^+$ (5), 208 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (100), sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$ (277.1) Ber. C 8.66 H 0.72 Cl 0.00 F 41.16 N 15.16 P 11.19 S 11.55
Gef. C 8.87 H 0.75 Cl 0.71 F 40.9 N 15.24 P 11.16 S 11.74

$[\text{D}_2]$ - N^1 -Difluorosphoryl-2,2,2-trifluor- N^2 -(fluorsulfonimidoyl)acetamidin (**4**): Die Darstellung erfolgt analog **3**. Ausb. 1.5 g (50%), Sdp. $86^\circ\text{C}/0.05$ Torr.

IR (KBr): 3350 sw, 3200 sw, 3100 sw, 2525 m, 2310 st, 1733 sw, 1638 sst, 1455 sw, 1353 sst, 1323 sst, 1227 sst, 1197 sst, 1126 st, 1005 m, 930 sst, 823 sst, 778 sw, 731 sw, 647 sw, 600 sw, 566 sh, 537 st, 525 sh, 503 st, 455 m, 416 sw cm^{-1} .

*N*²-Chlorsulfonyl-2,2,2-trifluor-*N*¹-(trichlorphosphoranylidin)acetamidin(5): Zu 46.8 g (164 mmol) $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ werden 18.9 g (164 mmol) ClSO_2NH_2 gegeben und auf 90–100 °C erwärmt, bis eine HCl-Abspaltung beginnt. Das Gemisch wird 3 h bei dieser Temperatur gehalten, bis die HCl-Entwicklung beendet ist. Aus dem Rückstand, 55.5 g einer bräunlichen Flüssigkeit, wird nach zweimaliger Destillation 5 als farblose Flüssigkeit, die in der eisgekühlten Vorlage erstarrt, analysenrein erhalten. Ausb. 44.2 g (78%), Sdp. 82 °C/0.05 Torr, Schmp. 12 °C.

IR (KBr): 1586 sst, 1495 st, 1427 sw, 1381 st, 1273 st, 1264 st, 1215 st, 1168 sst, 1058 sw, 1023 st, 968 sw, 869 sw, 822 st, 732 m, 711 st, 610 sst, 580 sst, 525 m, 513 m, 480 m, 457 sw cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 344 \text{ M}^+$ (5%), 325 $[\text{M} - \text{F}]^+$ (5), 390 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ (84), 275 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (100) sowie weitere Bruchstücke.

$\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{PS}$ (345.9) Ber. C 7.74 Cl 34.30 F 18.35 N 9.02 P 9.99 S 10.31

Gef. C 7.49 Cl 35.02 F 18.14 N 8.87 P 9.89 S 10.23

[155/77]