

Chem. Ber. 117, 1583 – 1590 (1984)

(Disilylamino)phosphane ($R_f)_2P - N(SiMe_3)_2$ – Bausteine für PN_3S_2 -Ringe

Herbert W. Roesky*, Joachim Lucas, Mathias Noltemeyer und
George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 8. Juli 1983

Aus den (Disilylamino)phosphanen $(R_f)_2P - N(SiMe_3)_2$ ($R_f = CF_3, C_2F_5$) und $S_3N_2Cl_2$ werden unter Abspaltung von Me_3SiCl und S_8 neue Cyclophosphadithiatriazene der Zusammensetzung $(R_f)_2PN_3S_2$ (**1a, b**) erhalten. Als Nebenprodukte treten Phosphanimide $(R_f)_2P(Cl) = NSiMe_3$ (**2a, b**) auf. **1a, b** bilden mit Norbornadien 1:1-Addukte **3a, b**. Die Röntgenstrukturanalyse von **3a** ($R_f = CF_3$) wird mitgeteilt. Aus **1a** bildet sich nach mehrtägigem Stehenlassen eine kristalline Verbindung $[(CF_3)_2PN_2S]_2$ (**4**), deren Röntgenstrukturbestimmung einen achtgliedrigen Ring mit 1,3- $P(CF_3)_2$ -Gruppen zeigt.

(Disilylamino)phosphanes $(R_f)_2P - N(SiMe_3)_2$ – Precursors for PN_3S_2 Rings

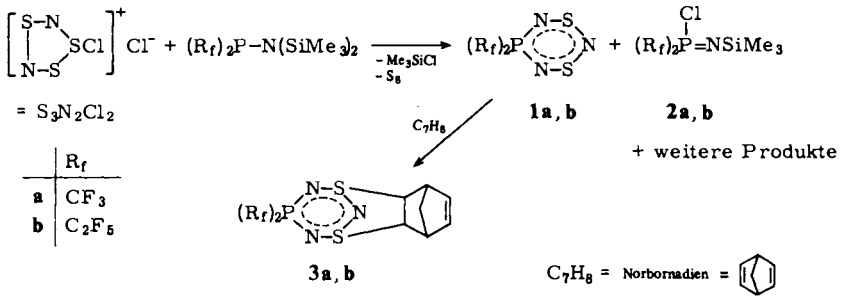
The reactions of the (disilylamino)phosphanes $(R_f)_2P - N(SiMe_3)_2$ ($R_f = CF_3, C_2F_5$) with $S_3N_2Cl_2$ lead to new cyclophosphadithiatriazenes of composition $(R_f)_2PN_3S_2$ (**1a, b**) with elimination of Me_3SiCl and S_8 . By-products are $(R_f)_2P(Cl) = NSiMe_3$ (**2a, b**). Reaction of **1a, b** with norbornadiene yields 1:1 adducts **3a, b**. The X-ray structure analysis of **3a** ($R_f = CF_3$) is reported. When **1a** is allowed to stand for several days a crystalline compound of composition $[(CF_3)_2PN_2S]_2$ (**4**) is formed. The X-ray structure analysis shows that **4** contains an eight-membered ring with 1,3- $P(CF_3)_2$ groups.

(Disilylamino)phosphane vom Typ $R_2P - N(SiMe_3)_2$ sind seit einiger Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen^{1,2)}. Stereochemische Aspekte, wie die Rotationsbarrieren um die P–N-Bindung in Abhängigkeit von den Substituenten, sind von theoretischem Interesse³⁾. Mit dem freien Elektronenpaar am Phosphor und den leicht spaltbaren N–Si-Bindungen stellen sie interessante Substrate zur Übertragung der reaktiven $\text{>P} - \text{N} <$ -Einheit dar.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Reaktionsverhalten fluoralkylsubstituierter (Disilylamino)phosphane mit halogenhaltigen S–N-Heterocyclen fanden wir Verbindungen der Zusammensetzung $(R_f)_2PN_3S_2$ (**1**).

Die ebenfalls entstandenen Chlorphosphanimide **2** erhält man auf anderem Weg in glatter Reaktion durch Chlorieren der Aminophosphane mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 . Sie konnten so eindeutig charakterisiert werden.

1a, b sind intensiv rotviolette Flüssigkeiten geringer thermischer Stabilität. Die intensive Farbe sowie die chemischen Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum von –40.6 ppm für **1a** und –36.8 ppm für **1b** lassen einen fünfgliedrigen S_3N_2 -Ring mit



exocyclischer S=N-Doppelbindung, wie er typisch für Reaktionen von $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ und Aminen mit elektronenziehenden Gruppen ist, unwahrscheinlich erscheinen⁴⁻⁶. Dies macht auch der Vergleich der ^{31}P -NMR-Verschiebung von **1** mit den eingesetzten acyclischen Ausgangsverbindungen deutlich [(CF_3) $_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ $\delta = +47.1$, (C_2F_5) $_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ $\delta = +48.2$]. Zur vollständigen Charakterisierung und strukturellen Untersuchung wurden **1 a, b** mit überschüssigem Norbornadien zu den 1:1-Addukten **3 a, b** umgesetzt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **3 a, b** findet man bei Raumtemperatur die Signale für zwei nicht äquivalente R_f -Gruppen. Von **3 a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt (Abb. 1).

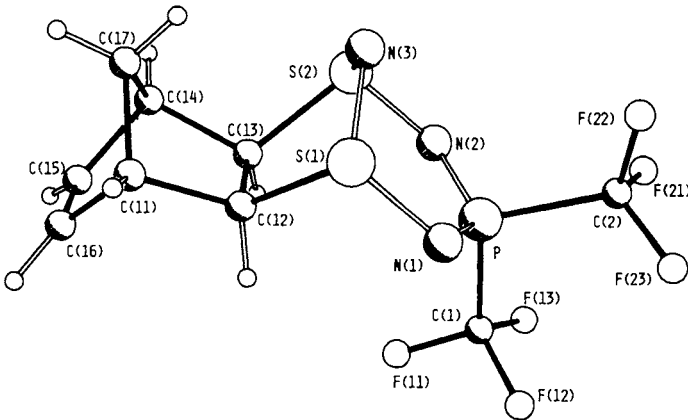


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{CF}_3)_2\text{PN}_3\text{S}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (**3 a**)

Röntgenstrukturanalyse⁷: **3 a** kristallisiert in farblosen Platten der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 1139.2(2)$, $b = 1082.7(1)$, $c = 1211.2(3)$ pm; $\beta = 115.60(1)^\circ$, $V = 1.347$ nm³, $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 1.810$ Mg \cdot m⁻³; $\mu = 5.6$ cm⁻¹.

Von einem Kristall der Größe $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung im Profil-Fitting-Verfahren⁸) 2826 Reflexe von $2\theta = 7-45^\circ$ gesammelt. Davon waren 1764 symmetrieunabhängig, und bei 1145 Reflexen war $F_o > 3\sigma(F_o)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert zu $R = 0.0815$ ($R_w = 0.065$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2$).

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) sowie anisotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3a**.
Der Temperaturfaktorexponent hat die Form $2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

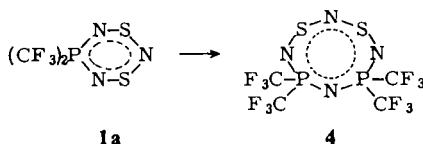
	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	5593(2)	5038(2)	3734(3)	40(1)	35(1)	49(2)	-5(2)	18(1)	-3(1)
S(2)	5548(2)	2575(2)	3787(3)	39(1)	36(2)	47(2)	6(2)	17(1)	1(1)
N(1)	4153(6)	5091(7)	2549(7)	38(4)	25(4)	51(5)	-2(5)	11(4)	-4(4)
N(2)	4092(6)	2527(7)	2610(7)	36(4)	30(5)	56(5)	-4(5)	13(4)	-3(4)
N(3)	5688(6)	3831(8)	4588(6)	50(4)	55(5)	32(4)	-12(5)	20(3)	2(5)
P	3433(2)	3821(3)	2091(2)	35(1)	34(1)	44(1)	-7(2)	15(1)	-2(1)
F(11)	3742(7)	3597(8)	77(6)	130(6)	197(9)	78(5)	-3(7)	71(5)	23(7)
F(12)	2219(8)	4812(7)	-132(6)	159(7)	89(6)	47(4)	19(5)	19(5)	15(5)
F(13)	1943(7)	2891(8)	-104(6)	126(6)	122(7)	61(5)	-34(5)	10(4)	-45(5)
F(21)	1221(5)	2821(7)	1952(7)	66(4)	84(5)	132(6)	-39(5)	51(4)	-31(4)
F(22)	2110(5)	4115(7)	3384(6)	73(4)	122(6)	89(5)	-30(5)	53(3)	-19(4)
F(23)	1077(6)	4739(7)	1571(7)	58(4)	99(6)	168(7)	58(6)	56(5)	33(4)
C(1)	2812(11)	3766(12)	404(9)	70(7)	84(9)	39(6)	13(8)	16(6)	-1(8)
C(2)	1854(8)	3859(9)	2241(9)	52(5)	26(5)	73(7)	-19(7)	15(5)	-5(6)
C(17)	8514(8)	3725(9)	4786(8)	41(5)	60(7)	46(6)	9(7)	8(4)	7(6)
C(11)	8097(8)	4747(9)	3807(9)	48(6)	56(7)	64(7)	-4(7)	25(6)	-13(5)
C(12)	6630(7)	4441(8)	3048(8)	28(5)	59(6)	40(6)	5(6)	18(4)	12(5)
C(13)	6589(8)	3019(8)	3046(9)	50(6)	40(6)	45(6)	-15(6)	27(5)	5(5)
C(14)	8064(8)	2691(9)	3829(10)	37(6)	38(6)	81(8)	13(7)	20(6)	7(5)
C(15)	8703(10)	3089(13)	3035(11)	57(7)	115(12)	69(9)	-15(10)	41(7)	1(8)
C(16)	8753(9)	4320(11)	3044(12)	41(7)	70(8)	85(10)	13(9)	38(7)	6(6)

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **3a**

S(1)-N(1)	164.9(6)	S(1)-N(3)	164.1(9)
S(1)-C(12)	183.0(11)	S(2)-N(2)	165.6(6)
S(2)-N(3)	163.8(9)	S(2)-C(13)	183.4(13)
N(1)-P	157.4(7)	N(2)-P	158.5(7)
P-C(1)	185.3(11)	P-C(2)	188.4(11)
F(11)-C(1)	129.5(16)	F(12)-C(1)	133.5(14)
F(13)-C(1)	131.5(14)	F(21)-C(2)	129.9(11)
F(22)-C(2)	131.5(13)	F(23)-C(2)	131.5(11)
C(17)-C(11)	153.9(14)	C(17)-C(14)	153.2(14)
C(11)-C(12)	155.6(11)	C(11)-C(16)	149.1(19)
C(12)-C(13)	154.0(13)	C(13)-C(14)	157.2(11)
C(14)-C(15)	149.9(20)	C(15)-C(16)	133.4(18)
N(3)-S(1)-C(12)	97.2(4)	N(1)-S(1)-N(3)	110.2(4)
N(2)-S(2)-N(3)	109.9(4)	N(1)-S(1)-C(12)	102.2(4)
N(2)-S(2)-C(13)	101.9(4)	N(3)-S(2)-C(13)	98.9(4)
S(1)-N(1)-P	116.6(4)	S(2)-N(2)-P	116.1(4)
S(1)-N(3)-S(2)	108.9(4)	N(1)-P-N(2)	123.1(3)
N(1)-P-C(1)	108.0(5)	N(2)-P-C(1)	107.4(5)
N(1)-P-C(2)	108.7(5)	N(2)-P-C(2)	106.8(4)
C(1)-P-C(2)	100.5(5)	P-C(1)-F(11)	111.7(6)
P-C(1)-F(12)	112.4(8)	F(11)-C(1)-F(12)	106.3(11)
P-C(1)-F(13)	112.9(9)	F(11)-C(1)-F(13)	107.8(10)
F(12)-C(1)-F(13)	105.3(8)	P-C(2)-F(21)	113.4(8)
P-C(2)-F(22)	108.6(5)	F(21)-C(2)-F(22)	108.1(10)
P-C(2)-F(23)	111.9(8)	F(21)-C(2)-F(23)	108.3(7)
F(22)-C(2)-F(23)	106.3(9)	C(11)-C(17)-C(14)	93.0(7)
C(17)-C(11)-C(12)	101.4(8)	C(17)-C(11)-C(16)	100.6(8)
C(12)-C(11)-C(16)	105.4(8)	S(1)-C(12)-C(11)	113.3(7)
S(1)-C(12)-C(13)	109.2(7)	C(11)-C(12)-C(13)	103.7(7)
S(2)-C(13)-C(14)	106.6(8)	S(2)-C(13)-C(14)	113.2(7)
C(12)-C(13)-C(14)	101.6(7)	C(17)-C(14)-C(13)	102.3(8)
C(17)-C(14)-C(15)	100.3(9)	C(13)-C(14)-C(15)	103.7(8)
C(14)-C(15)-C(16)	108.2(12)	C(11)-C(16)-C(15)	106.5(12)

Sämtliche Programme wurden von G. M. S. geschrieben. Atomparameter, Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt.

Abb. 1 zeigt, daß der PN_3S_2 -Ring über die beiden Schwefelatome in einer 1,3-Cycloaddition mit dem Norbornadien zu dem dargestellten *exo*-Produkt reagiert. Kürzlich erhielten Appel et al.^{9,10} sowie Chivers et al.¹¹ auf anderem Wege Cyclophosphathiatriazene mit $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiNH}$, Me, Ph, OPh. Innerhalb des PN_3S_2 -Gerüstes fällt die geringe Differenz in den SN-Abständen auf. Sie betragen für $\text{N}(2) - \text{S}(2)$ 165.6, $\text{N}(3) - \text{S}(2)$ 163.8, $\text{N}(3) - \text{S}(1)$ 164.1 und $\text{N}(1) - \text{S}(1)$ 164.9 pm, im Mittel also 164.6 pm. Von der durch P, S(1), S(2) aufgespannten Ebene weichen N(1) um -5.8 und N(2) um -4.4 pm ab. N(3) befindet sich 84.4 pm von dieser Ebene entfernt. Der Abstand $\text{S}(1) \cdots \text{S}(2)$, der mit 266.8 pm um 6.8 pm länger ist als der S-S-Abstand in S_4N_4 , liegt noch im Bereich direkter S \cdots S-Wechselwirkung. Der S-C-Abstand ist mit 183.2 pm etwas geringer als in $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_8$ (185.1 pm)^{12,13}.



Läßt man **1a** mehrere Tage ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur stehen, so bilden sich orangefarbene Kristalle. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung $(\text{CF}_3)_2\text{PN}_2\text{S}$ (**4**). Das Massenspektrum, das einen Molekülpeak mit einer relativen Häufigkeit von 100% bei $m/e = 458$ ergibt, sowie eine in CCl_4 osmometrisch bestimmte Molmasse von 562 zeigen jedoch, daß **4** dimer sein sollte. Ein Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum und zwei Dubletts für nichtäquivalente CF_3 -Gruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum deuten auf einen nicht planaren achtgliedrigen Ring hin. Um dieses zu bestätigen und auch um festzustellen, ob die Phosphoratome die 1,3- oder 1,5-Position besetzen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **4** durchgeführt (Abb. 2).

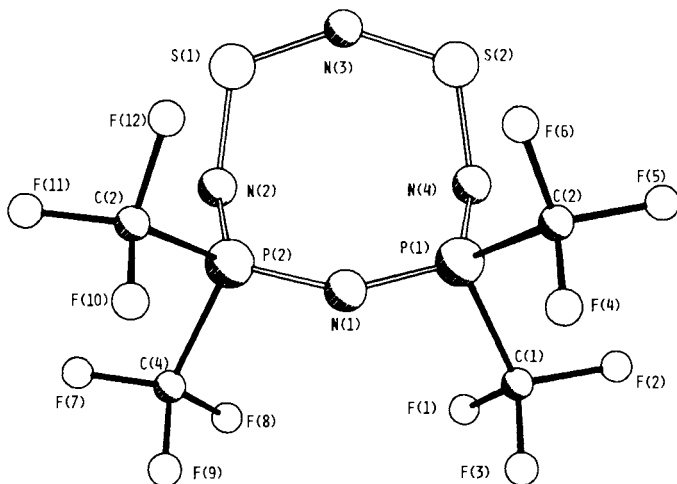


Abb. 2. Molekülstruktur von $[(\text{CF}_3)_2\text{P}]_2\text{S}_2\text{N}_4$ (**4**)

Röntgenstrukturanalyse⁷⁾: **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit den Zellkonstanten $a = 732.8(9)$, $b = 907.8(9)$, $c = 1260.2(25)$ pm; $\alpha = 69.72(10)$, $\beta = 89.13(10)$, $\gamma = 109.66(9)^\circ$, $V = 0.7322$ nm³, $Z = 2$; $D_{\text{ber}} = 2.078$ Mg · m⁻³; $\mu = 7.0$ cm⁻¹.

Von einem Kristall mit den Dimensionen $0.4 \times 0.2 \times 0.1$ mm wurden unter gleichen Bedingungen wie bei **3a** 3828 Daten vermessen. Aus 1912 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 1451 mit $F_o > 5\sigma$ für alle Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert zu $R = 0.0911$ ($R_w = 0.0959$, mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.01 F^2$). Die relativ hohen R -Werte beider Strukturen sind auf die große Thermalbewegung der CF₃-Gruppen zurückzuführen. Atomparameter, Bindungsabstände und Winkel sind in Tab. 3 und 4 aufgeführt.

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) sowie anisotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **4**. Der Temperaturfaktorexponent hat die Form $2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$

	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
P(1)	3689(3)	3248(2)	2886(2)	64(1)	29(1)	46(1)	-17(1)	-18(1)	18(1)
P(2)	3613(3)	755(2)	1991(1)	59(1)	36(1)	41(1)	-19(1)	-10(1)	20(1)
S(1)	2063(3)	2356(3)	9(2)	83(1)	72(1)	46(1)	-25(1)	-26(1)	32(1)
S(2)	2141(3)	4955(2)	935(2)	80(1)	43(1)	68(1)	-15(1)	-30(1)	31(1)
N(1)	3473(10)	1460(7)	2949(4)	86(4)	40(3)	36(3)	-15(3)	-7(3)	29(3)
N(2)	3707(9)	1792(8)	684(5)	72(4)	63(4)	41(3)	-17(3)	-3(3)	30(3)
N(3)	1602(9)	3791(8)	225(5)	56(4)	56(4)	54(4)	-11(3)	-16(3)	24(3)
N(4)	3789(10)	4730(7)	1732(5)	83(4)	28(3)	60(4)	-11(3)	-22(3)	18(3)
O(1)	5997(14)	4134(10)	3403(8)	75(6)	56(5)	67(5)	-26(4)	-22(5)	11(4)
O(2)	1715(12)	2850(10)	4031(7)	66(5)	53(4)	76(6)	-33(4)	-8(4)	21(4)
O(3)	1574(13)	-1352(10)	2047(7)	86(6)	52(5)	71(5)	-37(4)	-13(4)	28(4)
O(4)	5826(14)	208(12)	2046(7)	76(6)	84(6)	69(5)	-47(5)	-22(4)	43(5)
P(1)	7513(9)	4471(8)	2680(5)	70(4)	118(5)	104(5)	-32(4)	-28(3)	16(3)
P(2)	6129(12)	5597(8)	3529(8)	155(6)	92(4)	194(7)	-102(5)	-99(6)	41(4)
P(3)	6156(9)	3118(8)	4387(5)	108(4)	113(5)	68(3)	-9(3)	-49(3)	19(4)
F(4)	1819(10)	1814(8)	5025(4)	143(5)	95(4)	60(3)	-15(3)	7(3)	59(4)
F(5)	1809(13)	4282(7)	4126(7)	195(8)	69(4)	152(6)	-63(4)	27(5)	50(4)
F(6)	32(9)	2214(9)	3768(6)	71(4)	124(5)	131(5)	-55(4)	-6(3)	25(3)
F(7)	6006(14)	-509(14)	1333(7)	181(8)	268(11)	176(7)	-159(8)	-83(6)	177(8)
F(8)	7409(9)	1572(11)	1781(7)	65(4)	129(6)	171(7)	-25(5)	-5(4)	34(4)
F(9)	5957(11)	-729(11)	3051(6)	139(6)	157(6)	93(4)	-15(4)	-23(4)	107(5)
F(10)	1541(10)	-2292(6)	3546(5)	126(5)	45(3)	90(4)	-4(3)	-9(3)	14(3)
F(11)	1644(11)	-2190(7)	1827(6)	156(6)	74(4)	142(6)	-85(4)	-15(4)	17(4)
F(12)	-98(8)	-1122(7)	2429(6)	68(4)	80(4)	155(6)	-25(4)	-12(3)	15(3)

Die Struktur (Abb. 2) besteht aus einem achtgliedrigen Ring mit 1,3-P(CF₃)₂-Ringgliedern. Bei der entsprechenden P(CH₃)₂-Verbindung wurde nur das 1,5-Isomere isoliert¹⁴⁾. Der Ring besitzt eine ungewöhnliche Dachstruktur; die N(2) – S(1) – N(3) – S(2) – N(4)- und N(4) – P(1) – N(1) – P(2) – N(2)-Hälften sind jeweils koplanar angeordnet (mittlere Abweichungen 0.6 bzw. 3.0 pm) mit einem Winkel zwischen den Normalen von 48.5°.

Senkrecht zu diesen zwei Ebenen liegt eine molekulare Symmetrieebene. Die vor kurzem von Chivers et al.¹⁵⁾ beschriebene Struktur von 1,3-(Ph₂P)₂N₄S₂ zeigt eine ganz andere Konformation, mit einem P-Atom oberhalb und dem anderen unterhalb der Ebene durch die restlichen Ringatome. In **4** sind die P – N-Bindungen erheblich kürzer und die P – C-Bindungen erheblich länger als in 1,3-(Ph₂P)₂N₄S₂.

Die S – N-Bindungslängen in der – S – N – S-Einheit in **4** sind 4.2 pm kleiner als die anderen zwei S – N-Bindungslängen; in 1,3-(Ph₂P)₂N₄S₂ dagegen sind die entsprechenden Abstände 2.7 pm größer. In **4** führen die stärkeren P – N- π -Bindungen zu einer partiellen Spaltung des π -Systems, mit lokalisierter – S = N = S-Einheit, während in 1,3-(Ph₂P)₂N₄S₂ die π -Elektronen im Ring relativ delokalisiert sind.

Tab. 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **4**

P(1)-N(1)	155.0(7)	P(1)-N(4)	158.3(6)
P(1)-C(1)	184.7(10)	P(1)-C(2)	187.8(10)
P(2)-N(1)	156.8(7)	P(2)-N(2)	157.5(6)
P(2)-C(3)	187.1(7)	P(2)-C(4)	184.4(12)
S(1)-N(2)	160.7(8)	S(1)-N(3)	155.7(9)
S(2)-N(3)	156.8(8)	S(2)-N(4)	160.3(8)
C(1)-F(1)	130.6(12)	C(1)-F(2)	136.3(14)
C(1)-F(3)	129.9(10)	C(2)-F(4)	130.2(10)
C(2)-F(5)	132.6(13)	C(2)-F(6)	127.7(11)
C(3)-F(10)	130.6(10)	C(3)-F(11)	131.8(14)
C(3)-F(12)	130.9(12)	C(4)-F(7)	130.7(18)
C(4)-F(8)	131.4(11)	C(4)-F(9)	128.4(11)
N(1)-P(1)-N(4)	123.1(4)	N(1)-P(1)-C(1)	108.3(4)
N(4)-P(1)-C(1)	103.2(3)	N(1)-P(1)-C(2)	104.0(4)
N(4)-P(1)-C(2)	112.5(4)	C(1)-P(1)-C(2)	104.3(4)
N(1)-P(2)-N(2)	122.9(4)	N(1)-P(2)-C(3)	104.8(4)
N(2)-P(2)-C(3)	111.5(4)	N(1)-P(2)-C(4)	108.8(4)
N(2)-P(2)-C(4)	104.1(4)	C(3)-P(2)-C(4)	103.0(4)
N(2)-S(1)-N(3)	115.9(4)	N(3)-S(2)-N(4)	115.5(4)
P(1)-N(1)-P(2)	131.6(3)	P(2)-N(2)-S(1)	130.1(4)
S(1)-N(3)-S(2)	142.4(5)	P(1)-N(4)-S(2)	130.4(4)
P(1)-C(1)-F(1)	110.8(7)	P(1)-C(1)-F(2)	111.0(8)
F(1)-C(1)-F(2)	107.6(7)	P(1)-C(1)-F(3)	112.7(5)
F(1)-C(1)-F(3)	107.4(9)	F(2)-C(1)-F(3)	107.0(9)
P(1)-C(2)-F(4)	112.5(7)	P(1)-C(2)-F(5)	110.7(5)
F(4)-C(2)-F(5)	108.6(9)	P(1)-C(2)-F(6)	109.9(8)
F(4)-C(2)-F(6)	107.8(6)	F(5)-C(2)-F(6)	107.1(9)
P(2)-C(3)-F(10)	113.1(6)	P(2)-C(3)-F(11)	111.7(6)
F(10)-C(3)-F(11)	108.9(8)	P(2)-C(3)-F(12)	108.7(6)
F(10)-C(3)-F(12)	107.1(8)	F(11)-C(3)-F(12)	107.0(8)
P(2)-C(4)-F(7)	113.7(8)	P(2)-C(4)-F(8)	110.3(8)
F(7)-C(4)-F(8)	106.3(9)	P(2)-C(4)-F(9)	113.3(7)
F(7)-C(4)-F(9)	108.5(10)	F(8)-C(4)-F(9)	104.0(8)

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Göttinger Akademie der Wissenschaften danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. – ^1H -, ^{19}F -NMR-Spektren: Bruker 60-E (60 MHz), TMS und C_6F_6 als interner Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (10.15 MHz), TMS als interner Standard. – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (32.442 MHz), 85proz. H_3PO_4 als externer Standard. – IR-Spektren: Perkin Elmer Spektrograph 735 B. – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – Elementaranalysen und Molmassenbestimmung: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

1,1-Bis(trifluormethyl)cyclo-1 λ ⁵-phospha-3,5-dithia-2,4,6-triazen (1a): 2.5 g (12.8 mmol) $\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ ¹⁶⁾ werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 4.2 g (12.8 mmol) $(\text{CF}_3)_2\text{PN}(\text{SiMe}_3)_2$ ³⁾ in 50 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. zuge tropft. In einer exothermen Reaktion färbt sich die Reaktionslösung rasch tief rotviolett. Nach 24 h wird von ausgefallenem Schwefel abfiltriert. Alles Flüssige wird bei 10^{-2} Torr in eine Falle gezogen. Den größten Teil des CH_2Cl_2 und Me_3SiCl trennt man anschließend bei Raumtemp. und 10 Torr ab. Durch Kondensation bei $-40^\circ\text{C}/1$ Torr kann **1a** nach ^{19}F -NMR in 80proz. Reinheit erhalten werden; intensiv rotviolette Flüssigkeit, Ausb.

0.67 g (18%). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 92.7$ (d), $J(PCF_3) = 116$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -40.6$.

1,1-Bis(pentafluorethyl)cyclo-1 λ^5 -phospha-3,5-dithia-2,4,6-triazen (1b): Die Versuchsdurchführung erfolgt wie bei **1a**. Ausb. 0.96 g (16%) intensiv rotviolette Flüssigkeit. – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 44.0$ (d, CF_2), $J(PCF_2) = 80$ Hz; 85.0 (d, CF_3), $J(PCF_2CF_3) = 20$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -36.8$.

Chlorbis(trifluormethyl)phosphan-trimethylsilylimid (2a): Zur Lösung von 2.0 g (6.1 mmol) $(CF_3)_2PN(SiMe_3)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C langsam 0.82 g (6.1 mmol) SO_2Cl_2 in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Man rührt 1 h bei Raumtemp. und zieht anschließend CH_2Cl_2 und Me_3SiCl bei 10 Torr ab. Durch zweimalige Kondensation bei $-50^\circ C$ und 10^{-2} Torr erhält man reines, extrem hydrolyseempfindliches **2a**. Ausb. 1.51 g (85%). – IR: 2975 m, 2910 s, 1433 sst, 1260 st, 1200 st, 1180 st, 1142 m, 1065 s, 915 s, 860 st, 845 st, 760 m, 690 m, 605 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 291$ (M^+ , 1%), 276 ($M - CH_3$, 65), 256 ($M - Cl$, 10), 222 ($M - CF_3$, 4), 218 ($M - Me_3Si$, 2), 180 (C_2F_4PNCl , 100), 164 (C_2F_5PN , 15), 156 ($F_2PNSiMe_3$, 30), 135 (CF_3PCl , 55), 130 (CF_2PNCl , 90), 122 ($PNSiMe_2F$, 20), 114 (CF_3PN , 50), 77 (Me_2SiF , 70). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 90.8$ (d), $J(PCF_3) = 128$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -37.9$.

$C_5H_9ClF_6NPSi$ (291.6) Ber. C 20.58 H 3.09 Gef. C 21.5 H 3.5

Chlorbis(pentafluorethyl)phosphan-trimethylsilylimid (2b): Die Versuchsdurchführung erfolgte wie bei **2a**. Ausb. 2.10 g (88%). – IR: 2955 m, 2805 s, 1430 st, 1305 st, 1260 st, 1225 sst, 1160 st, 1145 st, 990 st, 860 st, 848 st, 758 m, 685 cm^{-1} s. – MS: $m/e = 391$ (M^+ , <1%), 376 ($M - CH_3$, 100), 356 ($M - Cl$, 5), 280 (C_4F_8PCIN , 6), 276 ($C_2F_5PCINSiMe_2F$, 18), 272 ($M - C_2F_5$, 6), 180 (C_2F_4PCIN , 23), 176 ($F_2PCINSiMe_2$, 25), 164 (C_2F_5PN , 27). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 43.8$ (d, CF_2), 44.7 (d, CF_2), $J(PCF_2) = 94$ Hz; 85.3 (d, CF_3), $J(PCF_2CF_3) = 10$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -37.3$.

$C_7H_9ClF_{10}NPSi$ (391.7) Ber. C 21.45 H 2.30 Gef. C 22.9 H 2.6

Addukt von 1a an Norbornadien (3a): Die Lösung von 0.60 g (2.2 mmol) **1a** in 5 ml Diethylether wird bei 0°C unter Rühren mit 1.0 g (11.0 mmol) Norbornadien versetzt. Die Färbung verschwindet, und ein farbloser kristalliner Feststoff fällt aus. Dieser wird abgesaugt und aus Acetonitril/ CH_2Cl_2 /Norbornadien (1 : 1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 0.74 g (92%), Schmp. 167–168°C (Zers.). – IR (Nujol): 3095 s, 1195 st, 1155 st, 1135 m, 1062 st, 1045 st, 808 m, 760 m, 742 cm^{-1} st. – MS: $m/e = 367$ (M^+ , 3%), 298 ($M - CF_3$, 1), 275 ($M - C_7H_8$, 90), 256 ($C_2F_5PN_3S_2$, 2), 225 ($CF_4PN_3S_2$, 37), 206 ($CF_3PN_3S_2$, 15), 137 (PN_3S_2 , 17), 91 (C_7H_8 , 100), 69 (CF_3 , 40), 46 (NS, 45). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.71$ (Norbornadien-1,4-H), 6.45 (2,3-H), 3.3 (5,6-H), 1.67, 1.33 (7-H) (AB, $J = 11$ Hz). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 85.1$ (d), $J(PCF_3) = 108$ Hz; 89.3 (d), $J(PCF_3) = 117$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -27.1$.

$C_9H_8F_6N_3PS_2$ (367.3) Ber. C 29.43 H 2.20 F 31.04 Gef. C 29.1 H 2.4 F 30.3

Addukt von 1b an Norbornadien (3b): Die Versuchsdurchführung erfolgt wie bei **3a**. Ausb. 0.95 g (93%), Schmp. 130–132°C (Zers.). – IR (Nujol): 3085 s, 1305 m, 1228 st, 1145 st, 1058 st, 995 s, 968 m, 870 s, 808 s, 740 cm^{-1} m. – MS: $m/e = 467$ (M^+ , <1%), 375 ($M - C_7H_8$, 100), 356 ($C_4F_9PN_3S_2$, 2), 256 ($C_2F_5PN_3S_2$, 15), 137 (PN_3S_2 , 43), 91 (C_7H_7 , 100). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.75$ (Norbornadien-1,4-H), 6.52 (2,3-H), 3.38 (5,6-H), 1.68, 1.37 (7-H) (AB, $J = 10$ Hz). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 15.2$ (d, CF_2), $J(PCF_2) = 80$ Hz; 19.2 (d, CF_2), $J(PCF_2) = 80$ Hz; 63.7 (CF_3), $J(PCF_2CF_3) = 40$ Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -19.2$.

$C_{11}H_8F_{10}N_3PS_2$ (467.3) Ber. C 28.27 H 1.73 Gef. C 27.8 H 1.6

1,1,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)cyclo-1 λ^5 ,3 λ^5 -diphospha-5,7-dithia-2,4,6,8-tetrazen (4): Man läßt 0.50 g **1a** 5 d unter N_2 stehen. Die entstandenen gelborangefarbenen Kristalle werden isoliert

und bei Raumtemp./ 10^{-2} Torr sublimiert. Ausb. 0.15 g (18%), Schmp. 57–58 °C. – IR (Nujol): 1308 m, 1260 s, 1200 st, 1142 m, 1072 m, 1005 m, 862 s, 805 s, 765 s, 698 cm^{-1} s. – MS: m/e = 458 (M^+ , 100%), 412 (M – NS, 1), 389 (M – CF_3 , 17), 229 ($(\text{CF}_3)_2\text{PN}_2\text{S}$, 4), 114 (CF_3PN , 68), 69 (CF_3 , 77), 46 (NS, 73). – ^{19}F -NMR (CH_2Cl_2): δ = 92.0, $J(\text{PCF}_3)$ = 123 Hz. – ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 111.1 (d), $J(\text{PCF}_3)$ = 227 Hz; 127.8 (d), $J(\text{PCF}_3)$ = 225 Hz. – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): δ = –8.0.

$\text{C}_4\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}_2$ (458.1) Ber. F 49.76 S 14.00

Gef. F 49.6 S 13.9 Molmasse 562 (osmometr. in CCl_4)

- 1) J. C. Wilburn und R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **18**, 347 (1979).
- 2) D. W. Morton und R. H. Neilson, *Organometallics* **1**, 623 (1982).
- 3) R. H. Neilson, R. C. Lee und A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **16**, 1455 (1977).
- 4) H. W. Roesky und E. Janßen, *Chem. Ber.* **108**, 2531 (1975).
- 5) H. W. Roesky, G. Holtschneider, H. Wiezer und B. Krebs, *Chem. Ber.* **109**, 1358 (1976).
- 6) H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen und T. Müller, *Chem. Ber.* **110**, 2695 (1977).
- 7) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50579, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8) W. Clegg, *Acta Crystallogr.*, Sect. A **37**, 22 (1981).
- 9) R. Appel und M. Halstenberg, *Angew. Chem.* **88**, 763 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 695 (1976).
- 10) J. Weiss, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **33**, 2272 (1977).
- 11) N. Burford, T. Chivers, A. W. Cordes, W. G. Laidlaw, M. C. Noble, R. T. Oakley und P. N. Swebston, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1282 (1982).
- 12) G. V. Ertl und J. Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 155 (1976).
- 13) A. M. Griffin und G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **31**, 895 (1975).
- 14) N. Burford, T. Chivers, P. W. Codding und T. T. Oakley, *Inorg. Chem.* **21**, 982 (1982).
- 15) N. Burford, T. Chivers und J. F. Richardson, *Inorg. Chem.* **22**, 1482 (1983).
- 16) W. L. Jolly und K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **IX**, 102 (1967).

[231/83]