

Received: August 14, 1987; accepted: December 9, 1987

N-DIFLUOROPHOSPHORYL-N',N''-BIS(T-BUTYL)-SCHWEFELTRIIMID

F.M. TESKY\*\* and R. MEWS\*

Fachbereich 2 - Biologie/Chemie der Universität Bremen  
Leobenerstraße, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

SUMMARY

$(t\text{-BuN=})_2\text{S=NPOF}_2$  (5) is prepared in 55 % yield from  $(t\text{-BuN=})_3\text{S}$  and  $\text{OPF}_2\text{NCO}$ . In moist ether water is added to 5 forming  $(t\text{-Bu-N-})_2\text{S(O)NPOF}_2$  (6) almost quantitatively.

EINLEITUNG

Niedrig koordinierte Verbindungen der Hauptgruppenelemente werden im Augenblick in vielen Arbeitskreisen untersucht, das Hauptinteresse gilt der Stabilisierung dieser Substanzen und der Untersuchung ihrer Reaktivität. Besonders interessante Vertreter aus der Schwefelchemie sind die Schwefeltriimide  $(\text{RN})_3\text{S}$  ( $\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$  [1],  $\text{Me}_3\text{C}$  [2]), deren Stabilisierung mit Hilfe der sterisch anspruchsvollen  $\text{Me}_3\text{Si}$ - bzw.  $\text{Me}_3\text{C}$ -Gruppen gelingt. Trotz dieser Stabilisierung ist mit den genannten Schwefeltriimiden eine umfangreiche Chemie möglich, besonders geeignet sind sie als Ausgangsverbindungen für viergliedrige Heterocyclen [3], aber auch weitere Schwefeltriimide sind über sie zugänglich [4].

---

\*\* neue Adresse: Colgate-Palmolive, Liebigstraße 2-12, D-2000 Hamburg 74

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen durchgeführt.



$^{31}\text{P}$ -NMR (+21.3 ppm, tr)  $J_{\text{P-F}} = 1013$  Hz) sprechen für die =N-POF<sub>2</sub>-Gruppe [5].

In siedendem, feuchten Ether addiert 5 rasch ein Mol H<sub>2</sub>O, der dreifach koordinierte Schwefel sättigt sich koordinativ ab:



Das Imidosulfamidderivat 6 fällt dabei in 90 proz. Ausbeute in Form langer Nadeln (Smp. 102 °C) an. Für die 6 zugeordnete Struktur sprechen die IR-Daten ( $\nu_{\text{NH}}$  3273, 3150); die NMR-Daten zeigen, daß die POF<sub>2</sub>-Gruppe erhalten bleibt ( $\delta_{\text{F}}$  -72.56 (d)  $\delta_{\text{P}}$  19.19 ppm (tr)  $^1J_{\text{PF}} = 973$  Hz).

#### EXPERIMENTELLES

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: IR: Perkin Elmer 325 (KBr Platten, kap. Film bzw. Nujol-Verreibung), NMR: Bruker E60 (TMS, CFC1<sub>3</sub> bzw. 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Stand.); Massenspektren: Varian MAT CH5. - Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. Die Ausgangsverbindungen (Me<sub>3</sub>CN=)<sub>3</sub>S [2] bzw. OPF<sub>2</sub>NCO [6] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

#### Di-tert-butyl-difluorophosphoryl-Schwefeltriimid 5

In einer Steckfalle werden 1.00 g (4.1 mmol) 1 in 10 ml Isopentan gelöst, danach bei -196 °C 0.53 g (4.2 mmol) OPF<sub>2</sub>NCO hinzukondensiert. Innerhalb von 16 h erwärmt man von -70 auf +10 °C. Lösungsmittel und leichtflüchtige Produkte werden im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in einen Kolben überführt, mit Isopentan aufgenommen und bei -25 °C umkristallisiert. Ausbeute: 0.61 g 5 (55 %), Smp. 39 °C.

IR (Kap. Film): 2980 s, 2940 m, 2910 sh, 2880 w, 1480 w, 1460 w, 1395 w, 1378 s, 1335 vs, 1300 s, 1290 sh, 1253 vs, 1220 vs, 1210 sh, 1178 sh, 1095 w, 920 sh, 900 vs, 860 w, 830 vw, 775 vw, 740 w, 555 m,  $460\text{ cm}^{-1}$  w. -

MS: EI (70 eV, kalte Quelle) m/z = 273 ( $M^+$ , 14.1), 258 ( $M\text{-CH}_3^+$ , 33.3), 202 ( $M\text{-C}_5\text{H}_{11}^+$ , 44.2), 103 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CNS}^+$ , 11.6), 57 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ , 100); FI: 273 ( $M^+$ ). -

NMR:  $^1\text{H}$ : 1.45 (s),  $^{19}\text{F}$ : -73.22 (d),  $^{31}\text{P}$ : 21.3 ppm (tr),  $^1J_{\text{PF}}$  = 1013 Hz.

$\text{C}_8\text{F}_2\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OPS}$  (273.28)

Ber. C 35.16 H 6.64 F 13.91 N 15.38 P 11.33 S 11.73

Gef. C 35.2 H 6.80 F 13.8 N 15.4 P 11.3 S 11.5

Difluorophosphorylimino - di - (tert-butylamino) - sulfamid 6

0.30 g (1.1 mmol) 5 werden in 15 ml feuchtem Ether 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird aus n-Heptan umkristallisiert, Ausbeute 0.29 g (90 %), Smp. 102 °C.

IR (Nujol): 3273 s, 3150 s, 1395 m, 1315 vs ( $\nu_{\text{PO}}$ ), 1255 s, 1230 m, 1215 m, 1195 sh, 1170 vs, 1052 s, 1020 s, 1000 s, 930 vw, 910 m, 900 vs, 880 vs ( $\nu_{\text{PF}}$ ), 840 vw, 778 w, 740 w, 632 vw, 580 m, 515 s, 450 m,  $428\text{ cm}^{-1}$  vw (CH-Valenz- und Deformationsschwingungen werden von Nujol verdeckt). -

MS: EI m/z: 276 ( $M\text{-CH}_3^+$ , 16.3), 220 ( $M\text{-C}_5\text{H}_{11}^+$ , 100), 162 (20.4), 104 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CNHS}^+$ , 19.7), 85 ( $\text{OPF}_2^+$ , 10.2), 58 ( $(\text{CH}_3)_3\text{CH}^+$ , 76.9), 57 ( $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ , 62.6);

FI: 291 ( $M^+$ , 100), 272 ( $M\text{-F}^+$ , 27.5), 260 (16.25). -

NMR:  $^1\text{H}$ : 1.42(s),  $^{19}\text{F}$ : -72.56(d),  $^{31}\text{P}$  19.19 ppm(tr),  $^1J$  = 973 Hz.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{F}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{PS}$  (291.3):

Ber. C 32.99 H 6.92 F 13.04 N 14.42 P 10.63 S 11.01

Gef. C 33.2 H 6.9 F 13.0 N 14.4 P 10.7 S 11.1

**DANK**

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

## REFERENZEN

- 1 O. Glemser, J. Wegener, *Angew. Chem.* 82 (1970) 324, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 9 (1970) 309.
- 2a O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* 89 (1977) 829, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 16 (1977) 789;  
b F. M. Tesky, R. Mews, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 452 (1979) 103.
- 3a F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, M. R. Udupa, *Angew. Chem.* 90 (1978) 722, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 17 (1978) 677;  
b F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, *Angew. Chem.* 91 (1979) 231, *Angew. Chem. Int. Ed. (Engl.)* 18 (1979) 235;  
c F. M. Tesky, R. Mews, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2434;  
d F. M. Tesky, R. Mews, B. Krebs, *Zt. Naturforsch.* 36b (1981) 1465;  
e F. M. Tesky, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 518 (1984) 197.
- 4 F. M. Tesky, R. Mews, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2183.
- 5 Z. B. M. E. Harman, R. Keat, D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.* (1976) 49.
- 6 O. Glemser, U. Biermann, M. Fild, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1082.