

Über Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloride

Von

K. Utvary und M. Bermann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. Juli 1968)

Die normale *Kirsanov*-Reaktion von fluorsubstit. Anilinen liefert Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloride. Die Ammonolyse dieser Verbindungen führt zu Biphosphoniumchloriden der allgemeinen Form $[\text{RNH}-\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$. Die IR-, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren werden mitgeteilt und diskutiert.

The normal *Kirsanov* reaction of fluor-substituted anilines yields fluorinated N-phenyl-trichlorophosphineimines, which on ammonolysis give the corresponding bis(phosphoranylidene) ammonium chlorides $[\text{RNH}-\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$. IR-, ^{19}F - and ^{31}P -NMR-spectra are reported and discussed.

I. Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloride

Neben dem dimeren Phenyliminophosphorsäuretrichlorid ($\text{PhN}=\text{PCl}_3$)₂, welches schon von *Gilpin*¹ beschrieben wurde, aber dessen Herstellungsmethoden erst in letzter Zeit ausreichend untersucht wurden²⁻⁶,

¹ E. Gilpin, Amer. Chem. J. **19**, 352 (1897).

² B. H. Lincoln und G. D. Byrkit, U.S.-Pat. 2 460 301 (Lubrizol Co.) (1945); Chem. Abstr. **43**, 2765 (1949).

³ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. obschtsch. Khim. **30**, 3044 (1960); Chem. Abstr. **55**, 17551 (1961).

⁴ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. obschtsch. Khim. **30**, 4048 (1960); Chem. Abstr. **55**, 22197 (1961).

⁵ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, l. c. **32**, 2576 (1962); Chem. Abstr. **57**, 7848 (1963).

⁶ R. K. Bunting und C. D. Schmulbach, Inorg. Chem. **5**, 533 (1966).

sind am Phenylkern substituierte Verbindungen dieses Typs von *Kirsanov* und Mitarb. mit folgenden Substituenten dargestellt worden:

Tabelle 1. Phenylsubstituierte Phenyliminophosphorsäuretrichloride

Substituent	Ort der Substitution	Literatur
Cl	o-, m-, p-	3, 5
	2,4	3, 5
	3,5	3
	2,4,6	3
Br	o-, m-, p-	3
	2,4	3, 5
	2,4,6	3
Me	o-, p-	3, 5
	m-	3
	3,5	3
MeO	p-	3
EtO	p-	3
NO ₂	o-, m-, p-	3
	2,4	3
Cl, NO ₂	2,6 (Cl), 4 (NO ₂)	3

Über am Phenylkern fluorsubstituierte Phenyliminophosphorsäuretrichloride ist dagegen bis jetzt fast nichts bekannt⁷; es wurden nur einige Fluorphenylsulfonyliminophosphorsäuretrichloride $F_nC_6H_{5-n}SO_2NPCl_3$ beschrieben⁸.

Wie schon früher hervorgehoben³, bilden sich bei der Reaktion eines primärenamins mit einer Basizitätskonstante $K_B > 10^{-10}$ mit Phosphor-(V)chlorid dimere Iminophosphorsäuretrichloride; es konnte später gezeigt werden, daß neben der Basizitätskonstante des eingesetztenamins bei verzweigten (*i*-)Alkylaminen für die Bildung des Phosphor—Stickstoffvierringes der Ort der Verzweigung ebenfalls von entscheidender Bedeutung ist⁹. Die Basizitätskonstanten der Fluoraniline liegen in derselben Größenordnung wie die des Anilins ($K_B = 3,8 \cdot 10^{-10}$). In der Tat entstehen bei der *Kirsanov*-Reaktion bei den niederen fluorierten Anilinen immer die erwarteten kristallinen Verbindungen, welche nach Molegewichtbestimmungen (in Benzol), IR- und ³¹P-NMR-Aufnahmen dimer vorliegen. Im Falle der tetrafluorierten Produkte $(F_4C_6HN=PCl_3)_n$ ($n = 1$ oder 2) entstehen wohl kristalline Stoffe, die in fester Form und benzolischer Lösung (Molegewicht) dimer, in CCl₄- bzw. CS₂-Lösung (IR und ³¹P-NMR) aber monomer vorliegen. Hier ist offensichtlich die

⁷ Vgl. K. Utvary, Österr. Chemiker-Ztg. **66**, 322 (1965).

⁸ L. M. Yagupol'skiĭ und V. I. Troitskaya, J. obschtsch. Khim. **29**, 552 (1959); Chem. Abstr. **54**, 356 (1960).

⁹ V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **97**, 1745 (1966).

P—N-Bindung des Vierringes schon so schwach, daß selbst durch unpolare Lösungsmittel (wie CCl_4) Dissoziation zum Monomeren eintritt. Ein Gleichgewicht zwischen dimerer und monomerer Form (mittleres Molgewicht bzw. zwei Linien im ^{31}P -NMR-Spektrum) konnte nicht

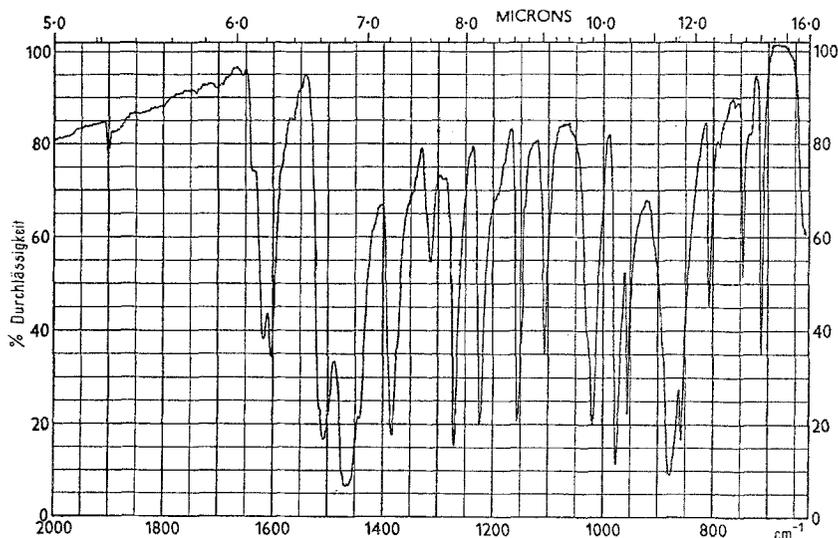


Abb. 1. IR-Spektrum des dimeren 2,4-Difluorphenyliminophosphorsäuretrichlorids (Nujolanreibung); die Banden bei $1480\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ und 1385 cm^{-1} sind Nujolbanden

beobachtet werden. Pentafluoranilin reagiert mit PCl_5 unter analogen Bedingungen nicht.

Mit zunehmendem Fluorierungsgrad nimmt im allgemeinen die Löslichkeit in CCl_4 stark zu, die entsprechenden Schmelzpunkte sinken; allerdings

Tabelle 2. δ_{P} -Werte von Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloriden

Ort. d. Subst	2-F	3-F	4-F	2,4-F ₂	2,5-F ₂	2,3,4,5-F ₄	2,3,5,6-F ₄
δ_{P}	+ 79,9	+ 81,1	+ 80,4	+ 78,4	+ 78,4	+ 37,8	+ 31,6
Lösungsmittel	CCl_4	CCl_4	CCl_4	C_6H_6	C_6H_6	CCl_4	CCl_4

nicht so regelmäßig wie es bei der Reihe der Alkyliminophosphorsäuretrichloride beobachtet werden konnte⁹.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen sind speziell im Hinblick auf die P=N-Valenzschwingung (für die monomere Form) und die P—N—P-Brückenschwingung (für die dimere Form) schwer zu deuten, da alle

Spektren im Bereich von 1200 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} sehr linienreich sind (Abb. 1).

Besonders interessant sind die entsprechenden ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren. Tab. 2 gibt die chemische Verschiebung des Phosphorkernes der

Tabelle 3. ^{19}F -NMR-Parameter der fluorsubstituierten Phenyliminophosphorsäuretrichloride im Vergleich mit den aromatischen Aminen

Verbindung	$\delta_{\text{F}} (\text{CFCl}_3)$					$\delta_{\text{F}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{F})^*$				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	136,3	—	—	—	—	23,2	—	—	—	—
(2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂	**	—	—	—	—	**	—	—	—	—
3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	—	113,1	—	—	—	—	0,0	—	—	—
(3- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂	—	112,0	—	—	—	—	-1,1	—	—	—
4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	—	—	127,1	—	—	—	—	14,0	—	—
(4- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂	—	—	110,6	—	—	—	—	-2,1	—	—
2,4- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	131,8	—	124,7	—	—	18,7	—	11,6	—	—
(2,4- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂	108,9	—	106,2	—	—	-4,2	—	-6,9	—	—
2,5- $\text{FC}_6\text{H}_3\text{NH}_2$	142,0	—	—	119,0	—	28,9	—	—	5,9	—
(2,5- $\text{FC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PCl}_3$) ₂	**	—	—	**	—	**	—	—	**	—
2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{HNNH}_2$	175,6	144,0	160,9	165,6	—	62,5	30,9	47,8	52,5	—
2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{HN}=\text{PCl}_3$	165,0	142,0	150,0	151,0	—	51,9	28,9	36,9	43,9	—
2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{HNNH}_2$	164,0	143,0	—	143,0	164,0	50,9	29,9	—	29,9	50,9
2,3,5,6- $\text{F}_4\text{C}_6\text{HN}=\text{PCl}_3$	151,0	142,0	—	142,0	151,0	37,9	28,9	—	28,9	37,9

Alle Verbindungen in CCl_4 bzw. CHCl_3 gelöst, mit CFCl_3 (10%) als internem Standard.

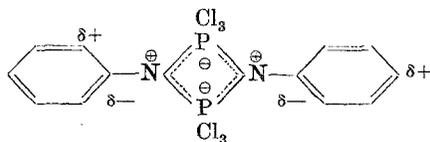
* $\delta (\text{C}_6\text{H}_5\text{F}) = \delta (\text{CFCl}_3) - 113,1$ [ppm].

** (2- $\text{FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{PCl}_3$)₂ bzw. (2,5- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{PCl}_3$)₂ zu wenig löslich in CCl_4 bzw. CHCl_3 .

Verbindungen (bezogen auf 85% H_3PO_4 als externen Standard) wieder. Es ist ersichtlich, daß die 2,3,4,5- und 2,3,5,6-Tetrafluorphenyliminophosphorsäuretrichloride in CCl_4 monomer vorliegen, während eine Molegewichtsbestimmung von (2,3,4,5- $\text{F}_4\text{C}_6\text{HN}=\text{PCl}_3$)_n in Benzol einen dimeren Aufbau anzeigt.

Aufschlußreich sind die entsprechenden Fluorresonanzspektren. In allen Fällen ist zu bemerken, daß die Signale der Fluoratome in 2- und 4-Stellung zur $\text{N}=\text{PCl}_3$ -Gruppe im Vergleich zum entsprechenden Amin sehr stark nach niederem Feld verschoben erscheinen (Tab. 3). Dies kommt auch in den *Hammetschen* σ_{p} -Werten für die Phosphorverbindungen zum Ausdruck. Während die NH_2 -Gruppe einen starken Elektronendonator darstellt, nimmt die $\text{N}=\text{PCl}_3$ -Gruppe eine Stellung zwischen $-\text{PPh}_2$ und $-\text{CCl}_3$ ein, welche mäßige bis schwache Akzeptoren sind (Tab. 4).

Eine Erklärung dafür gibt die Betrachtung der Strukturformel:



Die positive Ladung am Stickstoffatom induziert eine partielle negative Ladung am benachbarten Ring-Kohlenstoffatom und diese wird durch

Tabelle 4. δ_F - und σ_p -Werte für 1,4-disubstituierte Benzolderivate

R	δ_F	σ_p^*	Lit.
NH ₂	+ 14,60	— 0,66	11
NHCOMe	+ 5,70	— 0,05	12
N=CHPh	+ 4,38	+ 0,03	13
PH ₂	— 0,60	+ 0,30	14
PPh ₂	— 0,70	+ 0,31	14
N=PCl ₃	— 2,10	+ 0,39	—
CCl ₃	— 2,60	+ 0,42	12
N=NPh	— 3,74	+ 0,48	13
NO ₂	— 9,50	+ 0,80	13

* Der Wert für σ_p wurde nach der Formel: $\sigma_p = -0,056 \delta_F + 0,271$ errechnet¹⁰.

partielle positive Ladungen in 2-, 4- oder 6-Stellung kompensiert. Die 3-Stellung wird durch diese Ladungsverschiebung nicht beeinflusst, so daß zwischen der chemischen Verschiebung des ¹⁹F-Signals im Amin und der Phosphazoverbindung nur sehr geringe Unterschiede auftreten.

II. Ammonolyse einiger Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloride

In Analogie zur Ammonolyse von dimerem Phenyliminophosphorsäuretrichlorid ($PhN=PCl_3$)₂¹⁵ und von Alkyliminophosphorsäuretri-

¹⁰ J. W. Emsley, J. Feeney und C. H. Sutcliffe, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy“, Pergamon Press, Oxford (1966), Vol. 2, p. 899.

¹¹ R. W. Taft, E. Price, J. R. Fox, J. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3146 (1963).

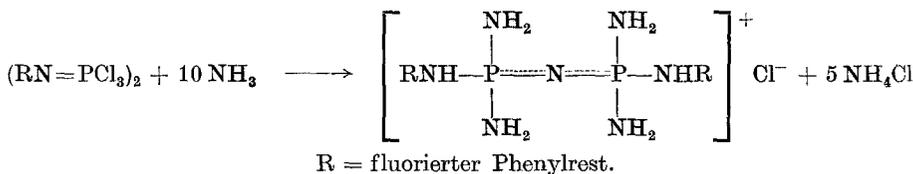
¹² H. S. Gutovskiy, D. N. McCall, B. R. McGarvey und L. Meyer, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4809 (1952).

¹³ H. Suhr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 169 (1964).

¹⁴ H. Schindlbauer, Chem. Ber. **100**, 3432 (1967).

¹⁵ K. Utvary, V. Gutmann und Ch. Kemenater, Mh. Chem. **96**, 1751 (1965).

chloriden $(\text{RN}=\text{PCl}_3)_n$ ($n = 1, 2$)⁹ wurden einige fluorsubstituierte Phenyliminophosphorsäuretrichloride ammonolysiert und die entsprechenden Biphosphoniumverbindungen nach folgender summarischen Reaktionsgleichung erhalten:



Diese Biphosphoniumsalze stellen ionisch aufgebaute Verbindungen der oben angeführten Struktur dar, das Chloratom ist ionisch gebunden und kann in wäßriger Lösung bestimmt werden.

Intensive Banden bei 3130 bis 3270 cm^{-1} und bei 1550 bis 1590 cm^{-1} zeigen das Vorhandensein von NH_2 -Gruppen an. Die starke Bande im Bereich von 1220 bis 1265 cm^{-1} kann der P—N-Valenzschwingung zugeordnet werden, jene um 950 cm^{-1} kommt der P—N—P-Schwingung zu.

Experimenteller Teil

Alle Lösungsmittel waren nach üblichen Verfahren getrocknet. Die fluorierten Aniline wurden in Handelsqualität eingesetzt: 2- und 3-Fluoranilin (Aldrich Chem. Co., USA), 4-Fluoranilin (Ega-Chemie, Steinheim/Albuch, BRD), 2,4- bzw. 2,5-Difluoranilin sowie 2,3,5,6-Tetrafluoranilin (Peninsular Chemresearch, Inc., USA), 2,3,4,5-Tetrafluoranilin (Koch-Light Lab. Ltd., England) und Pentafluoranilin (Imperial Smelting, England).

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Darstellung der Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloride am Beispiel des dimeren 2,4-Difluorphenyliminophosphorsäuretrichlorids
(2,4-F₂C₆H₃N=PCl₃)₂

Eine Lösung von 11,6 g (0,09 Mol) 2,4-Difluoranilin in 20 ml CCl₄ wurde innerhalb von 5 Min. bei 50° zu einer Aufschlammung von 18,75 g (0,09 Mol) PCl₅ in 150 ml CCl₄ zugegeben und nach erfolgter Reaktion 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis keine merkbaren HCl-Mengen mehr entwickelt wurden. Das Lösungsmittel wurde am Dünnschichtverdampfer abgezogen, die ausgefallenen weißen Kristalle aus wenig CCl₄ umkristallisiert und im Vak. getrocknet.

Ammonolyse von Fluorphenyliminophosphorsäuretrichloriden

Beispiel: Reaktion von (4-FC₆H₄N=PCl₃)₂

17,4 g (35,2 mMol) dimeres 4-Fluorphenyliminophosphorsäuretrichlorid wurden portionenweise mittels eines Schwenkmechanismus in etwa 100 ml flüssiges trockenes NH₃ eingebracht und das ganze System langsam auf Zimmertemp. gebracht, wobei das überschüss. NH₃ verdampfte. Zur Entfernung des vorhandenen NH₄Cl wurde der weiße, heterogene, nicht hygroskopische Rückstand (fein gepulvert) in 200 ml CHCl₃ suspendiert, mit 22 ml

Tabelle 5. Daten der am Phenylkern mit Fluor substituierten Phenyliminophosphorsäuretrichloride
nebst Analysenwerten und Molgewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol)

Fluor- subst. am Ph-Kern	Amin, g	PCl ₅ g	Lösungs- mittel* ml	Reakt.- dauer, Stdn.	Ausb., g	Schmp., °C	Analysen**				P	MG
							C	H	Cl	N		
2-F	74,0	139,0	500	5	153,3	128—132	29,22	1,62	43,20	5,68	12,58	493
							ber.	29,19	1,73	42,70	6,24	12,98
3-F	81,0	152,3	550	4	141,8	124—125	29,22	1,62	43,20	5,68	12,58	493
							ber.	29,35	1,77	42,85	5,75	12,35
4-F	97,1	182,3	550	5	194,4	129—132	29,22	1,62	43,20	5,68	12,58	493
							ber.	29,09	1,88	43,17	5,84	13,07
2,4-F ₂	11,6	18,75	170	3	18,6	140	27,22	1,13	40,26	5,29	11,72	529
							ber.	27,93	1,48	40,33	5,44	11,61
2,5-F ₂	8,6	13,9	200	2	14,3	123	27,22	1,13	40,26	5,29	11,72	529
							ber.	28,36	1,41	38,58	5,50	11,32
2,3,4,5-F ₄	13,75	17,35	300	4	17,0	96—97	23,97	0,33	35,43	4,66	10,32	601
							ber.	24,32	0,82	35,25	4,84	9,73
2,3,5,6-F ₄	10,5	13,3	200	2	14,7	94—95	23,97	0,33	35,43	4,66	10,32	601
							ber.	24,38	0,59	35,02	4,79	10,27

* Lösungsmittel in allen Versuchen CCl₄.** Die Monofluorverbindungen haben die Elementarzusammensetzung (C₆H₄Cl₃FNP)₂, die höher fluorierten sind entsprechend zu formulieren.*** Nicht genügend löslich in C₆H₆.

Tabelle 6. Daten der Ammonolyseprodukte der am Phenylkern mit Fluor substituierten Phenylimino-phosphorsäuretrichloride

Fluor-subst. am Ph-Kern	Summenformel	Phosphazenenmenge, g	Ausb., g	Schmp., °C	Analysen				
					C	H	Cl	N	P
4-F	$C_{12}H_{18}ClF_2N_7P_2$	17,4	6,2	191	ber. 36,39	4,60	8,98	24,78	15,68
			44,5		gef. 38,25	5,63	8,34	24,40	14,08
2,4-F ₂	$C_{12}H_{16}ClF_4N_7P_2$	10,0	4,0	104—106	ber. 33,52	3,72	8,27	22,37	14,45
			49,8		gef. 32,43	4,47	8,37	22,00	13,73
2,5-F ₂	$C_{12}H_{16}ClF_4N_7P_2$	9,8	3,3	126—127	ber. 33,52	3,72	8,27	22,37	14,45
			40,7		gef. 33,37	4,03	8,11	21,99	14,15
2,3,4,5-F ₄	$C_{12}H_{12}ClF_8N_7P_2$	8,5	3,1	128—132	ber. 28,48	2,39	7,08	19,15	12,37
			44,8		gef. 27,72	2,51	7,20	18,75	12,55

Diäthylamin versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis kein NH_3 -Geruch mehr wahrgenommen werden konnte. Der abfiltrierte Rückstand wurde nochmals mit 200 ml $CHCl_3$ während 2 Stdn. ausgezogen, um die letzten Spuren Diäthylammoniumchlorid zu entfernen, aus 200 ml Acetonitril umkristallisiert, reichlich mit Äther gewaschen und im Vak. getrocknet.

Die Umsetzung von dimerem 2- und 3-Fluorphenyliminophosphorsäuretrichlorid sowie von (2,3,5,6- $F_4C_6HN=PCl_3$)₂ mit NH_3 erbrachte keine einheitlichen Produkte. Die erhaltenen Verbindungen stellen weiße, glänzende Kristallnadeln, in manchen Fällen aber auch derbe Kristalle dar; sie lösen sich in Wasser, Methanol, Äthanol, *DMSO* ausgezeichnet, z. T. auch, wie bei den höher fluorsubstituierten Verbindungen, gut in $CHCl_3$, was die Trennung von NH_4Cl erschwert. Schlechte Löslichkeit in CCl_4 , Benzol und Äther. Acetonitril nimmt eine Mittelstellung ein.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 237) gemacht; die Iminophosphorsäuretrichloride wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} in CCl_4 , von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} in CS_2 oder als Nujolanreibungen und die Biphosphoniumchloride als KBr-Preßlinge (0,5%) aufgenommen.

Die *NMR-Spektren* wurden mit einem Kernresonanzspektrometer RS II (Allied Electric Ind.) aufgenommen, die ^{19}F -Spektren wurden bei 60 MHz, die ^{31}P -NMR-Spektren bei 25 MHz gelaufen. Die ^{19}F -Spektren wurden in CCl_4 - bzw. $CHCl_3$ -Lösung mit $CFCl_3$ (10%) als internem Standard in Röhren von 4,6 mm Durchmesser registriert, die ^{31}P -Spektren in CCl_4 - oder C_6H_6 -Lösung mit 85% H_3PO_4 als externem Standard in Röhren von 9 mm Durchmesser. Die chemischen Verschiebungen

wurden nach der Seitenbandmethode bestimmt; Werte zu niederen Feldstärken sind negativ angegeben.

Bandentabelle*

(2-FC₆H₄N=PCl₃)₂ (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 1593 (w), 1500 (m), 1460 (w), 1280 (w), 1257 (m), 1230 (w), 1218 (w), 1110 (w), 1040 (m), 1015 (s), 947 (m), 890 (s), 850 (w), 810 (s), 757 (s), 720 (w), 670 (w) [cm⁻¹].

(3-FC₆H₄N=PCl₃)₂ (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 1610 (m), 1600 (s), 1485 (s), 1450 (w), 1305 (w), 1280 (m), 1270 (m), 1197 (m), 1175 (vs), 1153 (s), 1030 (s), 1008 (m), 970 (w), 935 (vs), 890 (s), 870 (w), 818 (vs), 775 (w), 690 (s), 675 (s) [cm⁻¹].

(4-FC₆H₄N=PCl₃)₂ (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 1605 (m), 1505 (s), 1290 (w), 1260 (w), 1240 (s), 1220 (s), 1155 (m), 1097 (w), 1020 (vs), 945 (m), 885 (vs), 860 (w), 830 (m), 805 (m), 712 (m), 680 (m) [cm⁻¹].

(2,4-F₂C₆H₃N=PCl₃)₂ (Nujol): 1615 (s), 1600 (s), 1505 (vs), 1310 (m), 1268 (vs), 1220 (s), 1150 (s), 1102 (s), 1015 (s), 972 (vs), 952 (s), 875 (vs), 855 (vs), 805 (m), 790 (m), 710 (s) [cm⁻¹].

(2,5-F₂C₆H₃N=PCl₃)₂ (Nujol): 1640 (w), 1625 (w), 1605 (w), 1505 (vs), 1305 (m), 1260 (m), 1215 (m), 1175 (vs), 1110 (s), 1035 (s), 1010 (w), 990 (w), 952 (s), 940 (vs), 878 (s), 840 (s), 820 (vs), 785 (vs), 715 (s), 680 (s) [cm⁻¹].

(2,3,4,5-F₄C₆HN=PCl₃)_n (n = 1,2) (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 1630 (w), 1530 bis 1520 (vs, b), 1505 (vs), 1395 (w), 1300—1270 (w, b), 1203 (w), 1195 (w), 1185 (m), 1008 (m), 1000 (w, sh), 980 (w), 938 (m), 785 (w), 720 (w), 710 (w), 645 (w) [cm⁻¹].

(2,3,5,6-F₄C₆HN=PCl₃)_n (n = 1,2) (CCl₄/CS₂, 0,2 mm): 3090 (w), 1635 (s), 1610 (m), 1530 (vs, sh), 1510 (vs), 1335 (s), 1290 (w, b), 1227 (vs), 1170 (s), 1142 (s), einige schwache, wenig aufgelöste Banden im Bereich 1140—1020, 1020 (w), 1010 (w), 955 (w, sh), 940 (vs), 910 (w), 823 (m), 720 (w) [cm⁻¹].

[4-FC₆H₄NH-P(NH₂)₂]₂N⁺Cl⁻: 3220—3200 (vs, b), 1580—1550 (m, b), 1520 (s), 1480 (w, sh), 1400 (m), 1260—1220 (vs, b), 1160 (m), 1110—1060 (m, b), 960—950 (s, b), 875 (m), 825 (s), 760—750 (w), 705—660 (m, b) [cm⁻¹].

[2,4-F₂C₆H₃NH-P(NH₂)₂]₂N⁺Cl⁻: 3220 (vs, b), 1610 (m), 1570—1550 (w, b), 1510 (s), 1400 (m), 1290 (s), 1265 (s), 1195 (m), 1145 (m), 1095 (s), 970 (s), 920 (s), 842 (s), 818 (m), 725 (w), 695 (w) [cm⁻¹].

[2,5-F₂C₆H₃NH-P(NH₂)₂]₂N⁺Cl⁻: 3270—3230 (vs, b), 1635 (m), 1555 (s), 1520—1510 (s), 1410 (s), 1300 (vs, b), 1250 (m), 1190 (s), 1160 (s, sh), 1150 (s), 1100 (s), 1050 (s), 990 (vs), 940 (s, b), 860 (s), 805 (s), 735 (w), 715 (w) [cm⁻¹].

[2,3,4,5-F₄C₆HNH-P(NH₂)₂]₂N⁺Cl⁻: 3220 (s, b), 1635 (w), 1550 (s, sh), 1530 (vs, b), 1435 (m), 1410 (m), 1250 (s), 1210 (s), 1150 (m), 1118 (s), 1080 (vs), 970 (s), 930 (m), 875 (m), 840 (m), 745 (m), 720 (m), 695 (w) [cm⁻¹].

* vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, sh = Schulter.