

Darstellung neuer Phosphazene und ihre Reaktionen

Preparation of new Phosphazenes and their Reactions

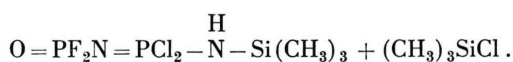
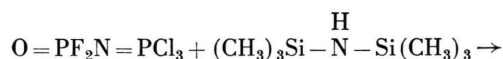
HERBERT W. ROESKY und WOLFGANG KLOKER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main

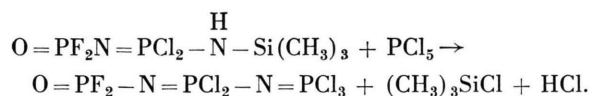
(Z. Naturforsch. 27 b, 486—491 [1972]; eingegangen am 9. Februar 1972)

The preparations of the following compounds are described: $O=PF_2N=PCl_2N=PCl_3$, $O=PF_2N=PCl_2N=PCl_2N(CH_3)_2$, $O=PF_2N=PCl_2N=PCl_2N(C_2H_5)_2$, $O=PF_2N=PCl_2N(CH_3)_2$, $O=PF_2N=PCl_2N(C_2H_5)_2$, $O=PF_2N=PCl_2N(CH_3)_2Si(CH_3)_3$, $O=PF_2N=PCl_2NCS$, $O=PFCIN=PCl_2N(CH_3)_2$, $O=PFCIN=PCl_2N(C_2H_5)_2$, $O=PFCIN=PCl[N(C_2H_5)_2]_2$ and $O=P(C_6H_5)FN=PCl_3$. They were characterized by 1H -, ^{19}F - and ^{31}P -nmr spectroscopy. Analytical, ir and mass spectral data are reported. The properties of these substances are compared with the corresponding thiophosphoryl derivatives.

Diphosphazene mit Fluorphosphorylgruppen waren bisher nicht bekannt. Wir waren an der Synthese dieser Verbindungsklasse und ihrer Reaktionen interessiert, um sie mit den entsprechenden Thiophosphorylderivaten vergleichen zu können. Aus $(Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_3)PCl_6$ und SO_2 stellten BECKE-GOEHRING und LEHR das perchlorierte Diphosphazen $O=PCl_2-N=PCl_2-N=PCl_3$ her¹. Bisher ist es uns nicht gelungen, mit den verschiedensten Fluorierungsmitteln einen Chlor-Fluor-austausch ohne Zersetzung dieser Verbindung durchzuführen. Für die Darstellung von Fluorphosphoryldiphosphazenen verwendeten wir deshalb die gleichen Synthesen, wie wir sie für die Thiophosphoryl-derivate entwickelt hatten². Als Ausgangsverbindung setzten wir Halogenmonophosphazene^{3,4} ein und ließen diese mit Hexamethyldisilazan unter Trimethylchlorasilanabspaltung reagieren:

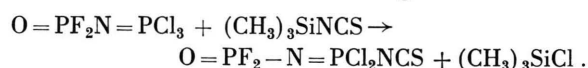


Die entstehenden Silazanderivate sind viskose Öle oder Festkörper, die im Vakuum ohne Zersetzung nicht destillierbar oder sublimierbar sind. Mit Phosphorpentachlorid reagieren sie zu den Diphosphazenen⁵:

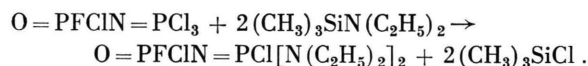


Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Chemische Institute d. Univ., Anorgan. Chemie I, D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7—9.

Bei den Mono- oder Diphosphazenen kann man ein Chloratom durch einen anderen Liganden ersetzen:



Ein zweiter Isothiocyanatrest läßt sich auch nicht mit überschüssigem $(CH_3)_3SiNCS$ einführen, während eine Zweitsubstitution mit $(CH_3)_3SiN(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$ möglich war,



Allerdings konnten wir nur das $O=PFCIN=PCl[N(C_2H_5)_2]_2$ in reiner Form gewinnen.

Die beschriebenen Verbindungen sind alle bis auf $O=PFCIN=PCl[N(C_2H_5)_2]_2$ unter reduziertem Druck destillierbar. $O=PF_2N=PCl_2NCS$ ist blaßgelb, alle anderen sind farblos. Ihre Hydrolyseempfindlichkeit ist gegenüber den $-N=PCl_3$ -Verbindungen stark herabgesetzt. Dies macht sich besonders deutlich bei den $-NR_2$ -Derivaten bemerkbar.

Läßt man Phosphoryldifluoridamid unter gleichen Bedingungen wie Thiophosphoryldifluoridamid mit PF_3Cl_2 reagieren, so stellt man fest, daß hierbei viele Reaktionsprodukte entstehen, die sich durch Destillation nicht auftrennen lassen. Die Phosphoryl-derivate sind instabiler und dismutieren leichter als die analogen Thiophosphorylverbindungen. Dadurch können die Phosphorylverbindungen sehr schwierig in reiner Form dargestellt werden.

In der Tab. I werden die neuen Verbindungen zusammengefaßt und Ausbeuten und Siedepunkte angegeben.

Die Zusammenstellung der Kernresonanzdaten in der Tab. II zeigt, daß die Werte gleicher Gruppen

		eingesetzte Silylverbindung	Siedepunkt [°C/0,01 torr]	Ausbeute [%]
1	OPF ₂ -NPCl ₂ -NPCl ₃	—	110	63
2	OPF ₂ -NPCl ₂ -NPCl ₂ -N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(CH ₃) ₂	145	76
3	OPF ₂ -NPCl ₂ -NPCl ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(C ₂ H ₅) ₂	150	79
4	OPF ₂ -NPCl ₂ -N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(CH ₃) ₂	71	80
5	OPF ₂ -NPCl ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(C ₂ H ₅) ₂	80	69
6	OPF ₂ -NPCl ₂ -N(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ N(CH ₃)	(harzartig)	16
7	OPF ₂ -NPCl ₂ -NCS	(CH ₃) ₃ Si-NCS	90	24
8	OPFCl-NPCl ₂ -N(CH ₃) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(CH ₃) ₂	73	55
9	OPFCl-NPCl ₂ -N(C ₂ H ₅) ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(C ₂ H ₅) ₂	100	53
10	OPFCl-NPCl[N(C ₂ H ₅) ₂] ₂	(CH ₃) ₃ Si-N(C ₂ H ₅) ₂	140	32
11	OPF(C ₆ H ₅)-NPCl ₃	—	110	23

Tab. I. Neue Halogenphosphazene.

Verbdg.	$\delta_{P(OFF_2-)}$ [ppm]	Verbdg.	$\delta_{P(OPFCl-)}$ [ppm]	Verbdg.	$\delta_{P(OPFR-)}$ [ppm]
1	21,4	8	10,1	11	-20,9
2	19,3	9	10,4		
3	21,3	10	0 ± 0,2		
4	19,6				
5	20,4				
6	20,6				
7	22,8				

Verbdg.	$\delta_{F(OPF_2-)}$ [ppm]	Verbdg.	$\delta_{F(OPFCl-)}$ [ppm]	Verbdg.	$\delta_{F(OPFR-)}$ [ppm]
1	70,5	8	30,2	11	42,0
2	68,5	9	31,1		
3	70,8	10	55,2		
4	70,4				
5	70,5				
6	70,3				
7	69,7				

Verbdg.	$^1J_{PF(OPF_2-)}$ [Hz]	Verbdg.	$^1J_{PF(OPFCl-)}$ [Hz]	Verbdg.	$^1J_{PF(OPFR-)}$ [Hz]
1	960	8	1001	11	1130
2	957	9	1020		
3	959	10	933		
4	950				
5	955				
6	964				
7	989				

Verbdg.	$^2J_{PP(OPF_2-)}$ [Hz]	Verbdg.	$^2J_{PP(OPFCl-)}$ [Hz]	Verbdg.	$^2J_{PP(OPFR-)}$ [Hz]
1	74	8	54	11	10
2	70	9	50		
3	71	10	45		
4	70				
5	68				
6	62				
7	81				

Tab. II. Zusammenstellung der charakteristischen ¹⁹F- und ³¹P-KMR-Daten.

gut übereinstimmen. Die Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen liegen in der gleichen Größenordnung von bisher bekannten Fluorphosphorylverbindungen.

Aus den IR-Spektren der Thiophosphorylphosphazene kann man die P=N-Valenzschwingung eindeutig zuordnen⁶. In den Phosphorylmonophosphazenen unterscheidet sie sich von der P=O-Valenzschwingung dadurch, daß sie eine sehr breite Kontur hat⁴. Eine Unterscheidung in den Phosphoryldiphosphazenen ist infolge von Überlagerungen und starken Kopplungen nicht mehr möglich.

Von einigen Verbindungen wurden Massenspektren aufgenommen. Man beobachtet in allen Fällen in der Gasphase die Moleküllionen in sehr geringer relativer Intensität. Dimere oder höhere Moleküllionen treten nicht auf. In den Dialkylaminderivaten findet man als Bruchstücke mit der höchsten relativen Intensität $N(CH_3)_2$ und $N(C_2H_5)_2$. Charakteristisch sind die Ionen POF_2NP und $POFCINP$.

Aus der Abb. 1 geht das 36,4 MHz-³¹P-KMR-Spektrum von $O=P_XF_2N=P_BCl_2N=P_ACl_3$ hervor. Die Struktur wird im wesentlichen von $^2J_{P_A P_B} / \Delta_{P_A P_B}$ bestimmt. Der Wert beträgt 0,46.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in einer Atmosphäre trockenen und gereinigten Stickstoffs ausgeführt, die verwendeten Glasgeräte vorher sorgfältig getrocknet und heiß zusammengesetzt. Die ¹H- und ¹⁹F-KMR-Spektren wurden mit dem Gerät A 56-60 Varian, die ³¹P-KMR-Spektren mit dem Gerät HFX der Bruker Physik ver-

messen (äußerer Standard TMS, $CFCl_3$ bzw. 85-proz. H_3PO_4). Die IR-Spektren wurden in Substanz in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Platten (Spektrophotometer 325 von Perkin Elmer) aufgenommen.

Darstellung von 1 und 11

Zur Darstellung des Diphosphazens $OPF_2NPCI_2-NPCI_3$ 1 setzt man zunächst das Monophosphazene (nach Literaturangaben^{3,4}) mit Hexamethyldisilazan um. Diese Reaktion verläuft analog den weiter unten beschriebenen Umsetzungen mit Siliziumstickstoffverbindungen. Das entstehende Trimethylsilylchlorid wird in eine Kühlfalle abgezogen und das entstandene harzige Rohprodukt in Tetrachlorkohlenstoff emulgiert. Zur weiteren Umsetzung wird eine stöchiometrische Menge von fein gepulvertem Phosphorpentachlorid unter starkem Rühren und bei Raumtemperatur zugegeben. Nach einer Stde. wird die Reaktion abgebrochen, von nicht reagiertem PCl_5 abfiltriert und die bei Raumtemperatur und 0,01 Torr flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wird destilliert. Ebenso verläuft die Darstellung des Phosphazens 11, nur geht man hier vom Amid $OPF(C_6H_5)NH_2$ ⁷ aus und läßt es wie oben beschrieben mit Phosphorpentachlorid reagieren.

1 $Cl_5F_2N_2OP_3$ (352,2)

Ber. Cl 50,3 F 10,8 N 8,0 P 26,4,
Gef. Cl 50,3 F 11,0 N 8,0 P 26,3.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 21,4$ ppm tdd ($^1J_{P_X F} = 960$ Hz, $^2J_{P_X P_B} = 74$ Hz, $^4J_{P_X P_A} = 5,4$ Hz), $\delta_{P_B} = 1,3$ ppm ddt ($^2J_{P_B P_X} = 75$ Hz, $^2J_{P_B P_A} = 35$ Hz, $^3J_{P_B F} = 17 \pm 1$ Hz), $\delta_{P_A} = -0,8$ ppm dd ($^4J_{P_A P_X} = 5$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 70,5$ ppm.

IR-Spektrum: $\approx 2600-2200$ s, 1450-1230 sst, 905 sst, 815 m, 750 m, 610 st, 570 st, 515 st, 475 st, 435 m, 385 cm^{-1} .

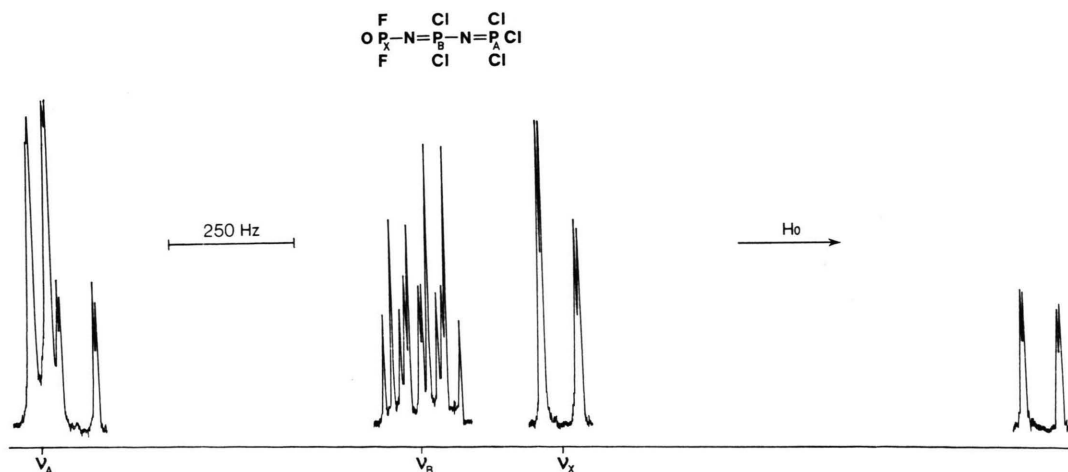


Abb. 1. 36,4 MHz-³¹P-KMR-Spektrum von $O=P_XF_2N=P_BCl_2N=P_ACl_3$.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 2–10

In einem 100 ml Einhalskolben legt man etwa 0,02 Mol des entsprechenden Phosphazens bzw. Monoamids vor. Dazu läßt man aus einem Tropftrichter die stöchiometrische Menge (zur Darstellung von 7 einen 20-proz. Überschuß) der entsprechenden Siliziumstickstoffverbindung (Tab. 1) zutropfen. Während der Reaktion wird die Temperatur bei 0 °C gehalten. Zur Darstellung von 7 und 10 setzt man bei Raumtemperatur um und erwärmt im Falle 7 noch fünf Std. lang auf 40 °C.

Das entstandene Trimethylchloresilen zieht man im Ölpumpenvakuum ab und destilliert den Rückstand mehrere Male bei 0,01 torr. Die Verbindung 6 ist ein Harz und läßt sich nicht destillieren. Man reinigt sie durch öfteres Umfällen aus Methylenchlorid oder Acetonitril mit Petroläther.

2 $C_2H_6Cl_4F_2N_3OP_3$ (360,8)

Ber. C 6,7 H 1,7 Cl 39,3 F 10,5
N 11,7 P 25,8,
Gef. C 6,8 H 1,7 Cl 39,1 F 10,7
N 11,8 P 25,5.

KMR-Spektrum

^{31}P -KMR: $\delta_{P_X} = 19,3$ ppm tdd ($^1J_{P_XF} = 957$ Hz, $^2J_{P_XP_B} = 70$ Hz, $^4J_{P_XP_A} = 4,5$ Hz), $\delta_{P_B} = 12,7$ ppm ddt ($^2J_{P_BP_X} = 70$ Hz, $^2J_{P_BP_A} = 41$ Hz, $^3J_{P_BF} = 16,5 \pm 9$ Hz), $\delta_{P_A} = -11,7$ ppm dh ($^2J_{P_AP_B} = 35$ Hz, $^3J_{P_AH} = 17$ Hz, $^4J_{P_AP_X} = 4,5$ Hz).

^{19}F -KMR: $\delta_F = 68,5$ ppm.

1H -KMR: $\delta_H = -3,3$ ppm d ($^3J_{HP_A} = 17,4$ Hz).

IR-Spektrum: ≈ 2940 s, 2100 s, 1455 st, ≈ 1450 –1240 sst, 1170 st, 1060 m, 1005 sst, 900 sst, 820 m, 750 m, 730 st, 580 sst, 520 st, 480 st, 420 m, 390 cm^{-1} .

Massenspektrum: (m/e) 359 ($\approx 1\%$) $P(O)F_2(NPCl_2)_2N(CH_3)_2$, 340 ($< 1\%$) M–F, 324 (5%) M–Cl, 318 (22%) $P(O)F_2(NPCl_2)_2H$, 315 (3%) M–N(CH_3)₂, 281 (41%) $P(O)F_2NPCl_2NHPCl$, 245 (17%) $P(O)F_2(NPCl_2)_2$, 200 (13%) $P(O)F_2NPCl_2$, 175 (1%) $P(O)F_2(NP)_2$, 166 (3%) $P(O)F_2NHPCl$, 146 (2%) $PClNHPCl$, 130 (14%) $P(O)F_2NP$, 110 (1%) $PClNCH_3$, 101 (2%) PCl_2 , 85 (5%) $P(O)F_2$, 80 (1%) $NPCl$, 69 (2%) PF_2 , 66 (1%) PCl , 60 (2%) $PNCH_3$, 41 (1%) PO , 45 (4%) NP , 44 (100%) $N(CH_3)_2$, 42 (55%) $N(CH_2)_2$, 36 (16%) HCl , 35 (2%) Cl und andere Bruchstücke.

3 $C_4H_{10}Cl_4F_2N_3OP_3$ (388,9)

Ber. C 12,4 H 2,6 Cl 36,5 F 9,8
N 10,8 P 23,9,
Gef. C 12,5 H 2,7 Cl 36,3 F 10,0
N 10,9 P 23,5.

KMR-Spektrum

^{31}P -KMR: $\delta_{P_X} = 21,3$ ppm td ($^1J_{P_XF} = 959$ Hz, $^2J_{P_XP_B} = 71$ Hz), $\delta_{P_B} = 13,3$ ppm ddt ($^2J_{P_BP_X} = 69 \pm 4$ Hz, $^2J_{P_BP_A} = 37,5$ Hz, $^3J_{P_BF} = 16,5 \pm 9$ Hz), $\delta_{P_A} = -7,8$ ppm d quint-d ($^2J_{P_AP_B} = 37,5$ Hz, $^3J_{P_AH} = 19,5$ Hz, $^4J_{P_AP_X} = 5$ Hz).

^{19}F -KMR: $\delta_F = 70,8$ ppm.

1H -KMR: $\delta_{CH_3} = -1,5$ ppm t ($J_{CH_3-CH_2} = 7$ Hz), $\delta_{CH_2} = -3,7$ ppm d quart ($^3J_{CH_2-P_A} = 19$ Hz).

IR-Spektrum: ≈ 3380 st, 3340 m, 3300 s, 3270 s, ≈ 2500 s, 1890 s, 1620 st, 1610 st, 1610–1380 sst, 1370 sst, 1310 sst, 1250 st, 1220 st, 1190 sst, 1130 m, 1080 sst, 980 st, 950 st, 905 st, 855 st, 735 sst, 685 st, 640 st, 610 st, 585 st, 540 cm^{-1} .

Massenspektrum: (m/e) 387 (2%) $P(O)F_2(NPCl_2)_2N(C_2H_5)_2$, 352 (2%) M–Cl, 315 (13%) $P(O)F_2(NPCl_2)_2$, 281 (14%) $P(O)F_2NPCl_2NHPCl$, 245 (8%) $P(O)F_2(NPCl)_2$, 200 (9%) $P(O)F_2NPCl_2$, 166 (3%) $P(O)F_2NHPCl$, 146 (2%) $PClNHPCl$, 130 (10%) $P(O)F_2NP$, 101 (2%) PCl_2 , 85 (3%) $P(O)F_2$, 72 (100%) $N(C_2H_5)_2$, 56 (74%) $N(CH_2)C_2H_4$, 42 (27%) NC_2H_4 , 36 (8%) HCl , 35 (1%) Cl , 29 (32%) C_2H_5 und andere Bruchstücke.

4 $C_2H_6Cl_2F_2N_2OP_2$ (244,9)

Ber. C 9,8 H 2,5 Cl 30,0 F 15,5
N 11,4 P 25,3,
Gef. C 10,0 H 2,5 Cl 28,9 F 15,1
N 11,5 P 25,2.

KMR-Spektrum

^{31}P -KMR: $\delta_{P_X} = 19,6$ ppm td ($^1J_{P_XF} = 950$ Hz, $^2J_{P_XP_A} = 70$ Hz), $\delta_{P_A} = -14,1$ ppm dh ($^2J_{P_AP_X} = 69$ Hz, $^3J_{P_AH} = 17$ Hz).

^{19}F -KMR: $\delta_F = 70,4$ ppm.

1H -KMR: $\delta_H = -3,0$ ppm d ($^3J_{HP_A} = 17,4$ Hz).

IR-Spektrum: 2940 s, 2870 s, 2830 s, 2120 s, 1480 m, 1455 st, ≈ 1350 sst, 1300 sst, 1165 st, 1060 m, 1005 sst, 900 sst, 775 st, 730 sst, 570 sst, 510 sst, 480 m, 440 cm^{-1} .

Massenspektrum: (m/e) 244 ($< 0,5\%$) $P(O)NPCl_2N(CH_3)_2$, 229 ($< 1\%$) M– CH_3 , 209 ($< 1\%$) M–Cl, 201 (12%) $P(O)F_2NHPCl_2$, 167 (14%) $P(O)F_2NHPCl$, 166 (44%) $P(O)F_2NPCl$, 146 (7%) $P(O)FNHPCl$, 130 (100%) $P(O)F_2NP$, 114 (6%) PF_2NP , 101 (3%) PCl_2 , 85 (65%) $P(O)F_2$, 80 (6%) $NPCl$, 69 (24%) PF_2 , 66 (5%) PCl , 60 (7%) $PNCH_3$, 50 (2%) PF , 47 (12%) PO , 46 (20%) ?, 45 (27%) NP , 44 (100%) $N(CH_3)_2$, 42 (100%) $N(CH_2)_2$, 36 (30%) HCl , 35 (8%) Cl und andere Bruchstücke.

5 $C_4H_{10}Cl_2F_2N_2OP_2$ (273,0)

Ber. C 17,6 H 3,7 Cl 26,0 F 13,9
N 10,3 P 22,7,
Gef. C 17,4 H 3,6 Cl 26,0 F 14,1
N 10,2 P 22,9.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 20,4$ ppm td ($^1J_{P_XF} = 955$ Hz, $^2J_{P_XPA} = 68$ Hz), $\delta_{PA} = -10,7$ ppm d quint. ($^2J_{PA^2P_X} = 68$ Hz, $^3J_{PA^3H} = 17 \pm 2$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 70,5$ ppm.

¹H-KMR: $\delta_{CH_3} = -1,4$ ppm t ($J_{CH_3-CH_2} = 7$ Hz), $\delta_{CH_2} = -3,6$ ppm d quart. ($^3J_{HP_A} = 18,5$ Hz).

IR-Spektrum: 2980 m, 2940 s, 2900 s, ≈ 2100 s, 1475 m, 1465 m, 1450 m, 1385 sst, 1370 sst, 1345 sst, 1210 st, 1155 st, 1095 m, 1065 m, 1035 st, 970 s, 925 st, 895 sst, 790 m, 770 m, 695 m, 570 st, 520 st, 475 m, 445 m cm^{-1} .

Massenspektrum: (*m/e*) 272 (0,5%) P(O)F₂NPCL₂, N(C₂H₅)₂, 257 (2%) M-CH₃, 243 (3%) M-C₂H₅, 237 (5%) M-Cl, 229 (40%) P(O)F₂NPCL₂, NCH₃, 201 (7%) P(O)F₂NHPCL₂, 200 (6%) P(O)F₂NPCL₂, 166 (35%) P(O)F₂NHPCL, 165 (3%) P(O)F₂NPCL, 146 (5%) P(O)FNPCl, 130 (60%) P(O)F₂NP, 114 (2%) PF₂NP, 101 (5%) PCl₂, 85 (11%) P(O)F₂, 72 (84%) N(C₂H₅)₂, 56 (100%) N(CH₃)C₂H₄, 51 (<1%) PF, 47 (4%) PO, 42 (79%) N(CH₃)₂, 36 (4%) HCl, 35 (3%) Cl, 29 (100%) C₂H₅ und andere Bruchstücke.

6 C₄H₁₂Cl₂F₂N₂OP₂Si (303,1)

Ber. C 15,9 H 4,0 Cl 23,4 F 12,5

N 9,2 P 20,4,

Gef. C 15,7 H 3,7 Cl 23,3 F 12,7

N 9,3 P 20,6.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 20,6$ ppm td ($^1J_{P_XF} = 964$ Hz, $^2J_{P_XPA} = 62$ Hz), $\delta_{PA} = -11,8$ ppm d quart. t ($^2J_{PA^2P_X} = 62$ Hz, $^3J_{PA^3HCH_3} = 23,5 \pm 2$ Hz, $^3J_{PA^3F} = 19 \pm 3$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 70,3$ ppm.

¹H-KMR: $\delta_{(CH_3)Si} = -0,6$ ppm, $\delta_{(CH_3)N} = -3,1$ ppm d ($^3J_{HP_A} = 22,5$ Hz).

IR-Spektrum: ≈ 3140 s, 2960 s, 1440 m, 1350 st, 1300 m, 1255 m, 1210 s, 1080 m, 905 st, 850 st, 765 s, 565 m, 510 m, 480 s, 455 s cm^{-1} .

7 CCl₂F₂N₂OP₂S (258,9)

Ber. C 4,6 Cl 27,4 F 14,7 N 10,8

P 23,9 S 12,4,

Gef. C 4,8 Cl 25,8 F 14,5 N 10,9

P 24,0 S 12,6.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 22,8$ ppm td ($^1J_{P_XF} = 989$ Hz, $^2J_{P_XPA} = 83 \pm 2$ Hz), $\delta_{PA} = 16,8$ ppm dt ($^2J_{PA^2P_X} = 81$ Hz, $^3J_{PA^3F} = 23 \pm 8$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 69,7$ ppm.

IR-Spektrum: ≈ 3040 s, ≈ 2920 s, ≈ 2600 s, 2060-1890 st, 1450-1190 st, 1100-980 m, 920 st, 770 m, 600 m, 480 m cm^{-1} .

Massenspektrum: (*m/e*) 258 (8%) P(O)F₂NPCL₂NCS, 223 (12%) P(O)F₂NPCLNCS, 200 (43%) P(O)F₂NPCL₂, 130 (26%) P(O)F₂NP, 101 (12%) PCl₂, 85 (46%) P(O)F₂, 69 (21%) PF₂, 66 (6%) P(O)F, 59 (100%) ?, 58 (38%) NCS, 50 (6%) PF, 47 (26%) PO, 44 (10%) CS, 38 (53%) ?, 36 (100%) HCl, 35 (26%) Cl, 32 (72%) S und andere Bruchstücke.

8 C₂H₆Cl₃FN₂OP₂ (261,4)

Ber. Cl 40,7 F 7,3 N 10,7,

Gef. Cl 40,6 F 7,1 N 10,8.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 10,1$ ppm dd ($^1J_{P_XF} = 1001$ Hz, $^2J_{P_XPA} = 54$ Hz), $\delta_{PA} = -11,5$ ppm dh ($^3J_{PA^3H} = 17$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 30,2$ ppm d ($^1J_{FP_X} = 1001$ Hz).

¹H-KMR: $\delta_H = -3,3$ ppm d ($^3J_{HP_A} = 17,3$ Hz).

IR-Spektrum: 2930 m, 2860 s, 2820 s, 2120 s, 1455 st, ≈ 1335 sst, 1270 sst, 1165 st, 1060 st, 1005 sst, 880 sst, 790 st, 730 sst, 570 sst, 495 st, 470 st, 420 st, 375 m cm^{-1} .

Massenspektrum: (*m/e*) 260 (2%) P(O)FCINPCL₂, N(CH₃)₂, 225 (10%) M-Cl, 217 (25%) P(O)FCINHPCL₂, 209 (2%) PFCINPCIN(CH₃)₂, 182 (37%) P(O)FCINHPCL, 162 (1%) P(O)CINPCL, 146 (44%) P(O)FCINP, 130 (3%) PFCINP, 101 (18%) P(O)FCl, 85 (3%) PFCl, 80 (2%) NPCL, 66 (3%) P(O)F, 60 (5%) PNCH₃, 50 (1%) PF, 47 (9%) PO, 45 (8%) NP, 44 (85%) N(CH₃)₂, 42 (100%) N(CH₂)₂, 36 (35%) HCl, 35 (11%) Cl und andere Bruchstücke.

9 C₄H₁₀Cl₃FN₂OP₂ (289,4)

Ber. C 16,6 H 3,5 Cl 36,8 F 6,6

N 9,7 P 21,4,

Gef. C 16,6 H 3,3 Cl 37,1 F 6,2

N 9,6 P 21,5.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: $\delta_{P_X} = 10,4$ ppm dd ($^1J_{P_XF} = 1020$ Hz, $^2J_{P_XPA} = 50$ Hz), $\delta_{PA} = -7,7$ ppm dd quart. ($^3J_{PA^3H} = 19$ Hz).

¹⁹F-KMR: $\delta_F = 31,1$ ppm dd ($^1J_{FP_X} = 1025$ Hz, $^3J_{FP_A} = 32$ Hz).

¹H-KMR: $\delta_{CH_3} = -1,5$ ppm t ($J_{CH_3-CH_2} = 7$ Hz), $\delta_{CH_2} = -3,7$ ppm d quart. ($^3J_{HP_A} = 19$ Hz).

IR-Spektrum: ≈ 2980 m, 2940 s, 2890 s, ≈ 2120 s, ≈ 1730 s, 1470 m, 1465 m, 1450 m, 1385 st, 1370 st, 1330 st, 1290 m, 1210 m, 1155 st, 1095 m, 1080 s, 1060 m, 1035 st, 970 s, 925 s, 880 m, 845 s, 780 m, 695 m, 565 sst, 510 m, 450 m, 425 st cm^{-1} .

Massenspektrum: (*m/e*) 288 (0,1%) P(O)FCINPCL₂, N(C₂H₅)₂, 273 (1%) M-CH₃, 269 (<1%) M-F, 253 (5%) M-Cl, 245 (8%) P(O)FCINPCL₂NCH₃, 217 (5%) P(O)FCINHPCL₂, 182 (10%) P(O)FCINHPCL, 162 (6%) P(O)CINPCL,

146 (33%) P(O)FCINP, 101 (13%) P(O)FCl,
85 (4%) PFCl, 72 (100%) N(C₂H₅)₂, 56 (100%)
N(CH₂)C₂H₄, 42 (61%) NC₂H₄, 29 (100%)
C₂H₅ und andere Bruchstücke.

10 C₈H₂₀Cl₂FN₂OP₂ (326,1)

Ber. C 29,5 H 6,2 F 5,8 P 19,0,

Gef. C 29,3 H 6,1 F 6,0 P 18,9.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: δ_{PX} = 0 ± 0,2 ppm ddt (¹J_{PXF} = 933 Hz,
²J_{PXA} = 45 Hz, ⁵J_{PXH} = 13 Hz), δ_{PA} = 0,6
ppm.

¹⁹F-KMR: δ_F = 55,2 ppm dd (¹J_{FPX} = 930 Hz,
³J_{FPA} = 25 Hz).

¹H-KMR: δ_{CH₃} = -1,33 ppm quart. (J_{CH₃CH₂} = 7,5
Hz), δ_{CH₂} = -3,4 ppm.

IR-Spektrum: 2960 sst, 2920 sst, 2860 st, ≈ 2100 s,
≈ 1720 s, 1457 sst, 1370 sst, 1320 sst, 1285 sst,
1250 sst, 1205 sst, 1160 sst, 1090 sst, 1060 sst,
1030 sst, 945 sst, 920 m, 885 m, 820 sst, 785 sst,
690 sst, 670 st, 540 sst, 435 m cm⁻¹.

Massenspektrum: (m/e) 325 (13%) P(O)FCINPCI[N
(C₂H₅)₂]₂, 310 (97%) M-CH₃, 296 (8%) M-
C₂H₅, 290 (8%) M-Cl, 253 (15%) P(O)FCIN
PCIN(C₂H₅)₂, 101 (1%) P(O)FCl, 85 (2%)

PFCl, 72 (100%) N(C₂H₅)₂, 42 (34%) NC₂H₄,
36 (24%) HCl, 35 (4%) Cl, 29 (45%) C₂H₅ und
andere Bruchstücke.

11 C₆H₅Cl₃FNOP₂ (294,4)

Ber. C 24,5 H 1,7 Cl 36,1 F 6,5

N 4,8 P 21,0,

Gef. C 24,3 H 1,8 Cl 35,9 F 6,8

N 4,7 P 20,7.

KMR-Spektrum

³¹P-KMR: δ_{PX} = -20,9 ppm d (¹J_{PXF} = 1130 Hz),
δ_{PA} = 10,9 ppm d (²J_{PAPX} = 10 Hz).

¹⁹F-KMR: δ_F = 42,0 ppm dd (¹J_{FPX} = 1135 Hz,
³J_{FPA} = 2,3 Hz).

¹H-KMR: δ_{Hortho} = -8,1 ppm d mult. (³J_{HP} = 9 ±
1 Hz), δ_H = -7,8 ppm mult.

IR-Spektrum: 3060 s, 1593 m, 1420 sst, 1420-1280
sst, 1257 sst, 1185 m, 1160 s, 1125 sst, 1024 s,
995 m, 970 s, 900 sst, 777 st, 748 st, 715 sst,
685 st, 612 s, 600-540 sst, 505 sst, 475 m,
467 m, 430 m, 370 st cm⁻¹.

Herrn Dr. NIECKE, Universität Göttingen, danken
wir für die KMR-Messungen, der Deutschen For-
schungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen
Industrie für die finanzielle Unterstützung.

¹ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Z. anorg. allg. Chem. **325**,
287 [1963].

² H. W. ROESKY, L. F. GRIMM u. E. NIECKE, Z. anorg. allg.
Chem. **385**, 102 [1971].

³ O. GLEMSER, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, Inorg. nucl.
Chem. Letters **4**, 179 [1968].

⁴ H. W. ROESKY u. E. NIECKE, Z. Naturforsch. **24b**, 1101
[1969].

⁵ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Angew. Chem. **82**, 255
[1970].

⁶ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, Chem. Ber. **102**, 2319
[1969].

⁷ H. W. ROESKY u. W. KLOCKER, Z. anorg. allg. Chem. **375**,
140 [1970].