Isocyanate und verwandte Verbindungen des trimeren Phosphornitriddifluorids 1

Isocyanates and Related Compounds of Trimeric Phosphor-difluoronitride 1

HERBERT W. ROESKY und ENNO JANSSEN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 26 b, 679-683 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

 $P_3N_3F_5NCO$ was prepared by reaction of $P_3N_3F_5NSO$ with (COCl) $_2$. Substituted amides were obtained from the reaction of $P_3N_3F_5NSO$ with carbonic acids e.g. $P_3N_3F_5NHCOCH_3$, $P_3N_3F_5NHCOC_2H_5$, and $P_3N_3F_5NHCOC_3H_7$. If these substances were treated with PCl $_5$ the following compounds $P_3N_3F_5N=CClCH_3$, $P_3N_3F_5N=CClCH_5$, and $P_3N_3F_5N=CClC_3H_7$ were formed. They reacted with nucleophiles to give $P_3N_3F_5N=CNH_2CH_3$, $P_3N_3F_5N=TN\left(CH_3\right)_2C_2H_5$, and $P_3N_3F_5N=CN\left(CH_3\right)_2CH_7$. The properties of these compounds are described. They were characterized by elemental analysis and IR-spectra. $^{19}F_{-}$, $^{1}H\text{-NMR}$, and mass spectra are reported.

Cyclische Phosphornitrid-Verbindungen sind mit den verschiedensten anorganischen und organischen Substituenten hergestellt worden 2, 3. Über Isocyanate und deren Derivate ist sehr wenig bekannt. STEGER und BACHMANN 4 erhielten erstmals Isocyanate des trimeren Phosphornitriddibromids. Die Reaktionsprodukte sind nicht stabil und polymerisieren beim Isolieren. N₃P₃Cl₄NH₂NCO und N₃P₃Cl₄(NCO)₂ entstehen aus dem Diamid, N₃P₃Cl₄(NH₂)₂ und Phosgen ⁵. Die Bildung von N₃P₃Cl₄(NCO)₂ ist dabei nicht gesichert ⁶. Phosphorisocyanate mit anderen Gruppen sind gut untersucht worden und zeigen viele Reaktionsmöglichkeiten 7. Aus diesem Grunde waren wir an der Darstellung von $P_3N_3F_5-N=C=0$ interessiert. Die Synthese dieser Verbindung gelang uns auf folgendem Wege in Gegenwart katalytischer Mengen Pyridin

$$F = P = S = O + (COCl)_2 \rightarrow F$$

$$F = P = N$$

$$F = P = N$$

$$F = N$$

Sonderdruckanforderungen an Univ.-Doz. Dr. H. W. ROESKY, Anorgan.-Chem. Institut d. Univ., *D-3400 Göttingen*, Hospitalstr. 8-9.

Phosphorverbindungen, 66. Mitt., 65. Mitt.: H. W. Roesky, U.S. Patent 3558 269 (1971).

² S. Pantel u. M. Becke-Goehring, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Bd. X. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969.

³ H. W. ROESKY, W. GROSSE BÖWING u. E. NIECKE, Chem. Ber. 104, 653 [1971]. Eine ähnliche Methode beschreiben Ulrich, Tucker und Sayigh 8 . Sie verwendeten anstelle von Oxalylchlorid Phosgen. Die Ausbeuten an $P_3N_3F_5-N=C=0$ sind sehr gering, weil das Pyridin mit der Iminoschwefeloxid-Verbindung unter SO_2 -Abspaltung zum Schwefeldiimid reagiert 9 , 10 .

$$2 P_3 N_3 F_5 - N = S = O \rightarrow$$

$$P_3N_3F_5N = S = NF_5N_3P_3 + SO_2$$
.

Als Ausgangsverbindung für weitere Umsetzungen kam deshalb das $P_3N_3F_5-N=C=O$ nicht in Frage.

In Analogie zu Sulfonsäure-Derivaten 11 haben wir $P_3N_3F_5-N=S=O^{\ 10}$ mit Carbonsäuren umgesetzt, z. B.

$$P_3N_3F_5-N=S=O+RCOOH\rightarrow$$

$$P_3N_3F_5-NHCOR+SO_2$$
.

$$R = CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -.$$

Mit Essig-, n-Propion- und n-Buttersäure erhält man die gleichen Produkte wie bei der Reaktion von $P_3N_3F_5-N=C=0$ mit den entsprechenden Alkoholen. Die Ausbeuten sind hoch

Im Gegensatz dazu reagieren chlorierte oder fluorierte Carbonsäuren nicht. Es sind farblose Festkörper, die sich durch Umkristallisieren oder Sublimieren reinigen lassen.

- ⁴ E. Steger u. G. Bachmann, Z. Chem. 10, 306 [1970].
- ⁵ G. Tesi u. R. Zimmer-Galler, Chem. and Ind. 1964, 1916.
- ⁶ E. Hofmann, Brit. Pat. 888662 (1962).
- ⁷ G. J. DERKATSCH, Angew. Chem. 81, 407 [1969].
- ⁸ H. Ulrich, B. Tucker u. A. A. R. Sayigh, J. org. Chemistry 34, 3200 [1969].
- ⁹ G. Kresze u. W. Wucherpfennig, Angew. Chem. **79**, 109 [1967].
- ¹⁰ E. Niecke, O. Glemser u. H. Thamm, Chem. Ber. 103, 2864 [1970].
- ¹¹ F. Bentz u. G.-E. Nischk, Angew. Chem. 82, 80 [1970].

Die Verbindungen reagieren mit PCl₅ unter POCl₃- und HCl-Abspaltung in hohen Ausbeuten zu Carbimidsäurechloriden ¹²

$$\begin{array}{c} P_3N_3F_5-NHCOR\,+\,PCl_5\rightarrow & P_3N_3F_5-N=C\\ \\ +\,HCl\,+\,POCl_3\,. \end{array}$$

Es sind wasserklare Flüssigkeiten von stechendem Geruch, die im Vakuum unzersetzt destillierbar sind.

Durch diese Reaktion erhalten wir eine Verbindungsklasse, mit der sich eine Vielzahl neuer Umsetzungen durchführen lassen. Das Chloratom kann durch nucleophile Reaktanden ¹³ ersetzt werden. Wir haben dazu Versuche mit Ammoniak und Dimethylamin durchgeführt, z. B.

$$P_3N_3F_5N = C \\ CH_3 \\ P_3N_3F_5N = C \\ NH_2 \\ CH_3 \\ + NH_4Cl \ .$$

Die isolierten und charakterisierten Verbindungen werden in der Tab. 1 zusammengefaßt.

| Verbindung | Aus- beute | | $\begin{array}{c} \mathbf{Sdp.} [^{\circ}\mathbf{C}]/\\ \mathbf{Torr} \end{array}$ |
|--|---------------|---------------|--|
| | [%] | $[^{\circ}C]$ | |
| 1 P ₃ N ₃ F ₅ -N=C=O | 8 | | 102/755 |
| 2 P ₃ N ₃ F ₅ NHCOCH ₃ | 80 | 145 | , |
| 3 P ₃ N ₃ F ₅ NHCOC ₂ H ₅ | 71 | 106 | |
| 4 P ₃ N ₃ F ₅ NHCOC ₃ H ₇ | 92 | 87 | |
| $5 \text{ P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N} = \text{CClCH}_3$ | 94 | | 59/12 |
| $6 P_3N_3F_5N = CClC_2H_5$ | 90 | | 70 - 71/12 |
| 7 $P_3N_3F_5N = CClC_3H_7$ | 92 | | 79/12 |
| 8 $P_3N_3F_5N=CNH_2CH_3$ | 56 | 98 | subl. 80/0,01 |
| 9 $P_3N_3F_5N = CN(CH_3)_2C_2H_5$ | 79 | | 103/0,01 |
| 10 $P_3N_3F_5N = CN(CH_3)_2C_3H_7$ | 94 | | 120/0,01 |

Tab. 1. Substituierte Derivate des trimeren Phosphornitriddifluorids.

Aufgrund der einfachen Synthesen und hohen Ausbeuten wollen wir in weiteren Versuchen die Chemie dieser Stoffklasse untersuchen.

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von P₃N₃F₅NCO zeigt als starke Bande v_{as}NCO bei 2295 cm⁻¹ ¹⁴. Charakteristisch für alle Verbindungen ist die sehr intensive Ringschwingungsbande $\nu_{\rm as}$ PNP. Sie erscheint zwischen 1260 und 1280 Wellenzahlen 15-17a. Eine zweite PNP-Ringvalenzschwingung wird zwischen 930 und 980 cm⁻¹ beobachtet. Die symmetrische und asymmetrische PF-Schwingungen liegen zwischen 800 und 900 cm⁻¹, Die PF₂-Deformationsschwingung tritt mit großer Lagekonstanz zwischen 460 und 470 cm⁻¹ auf. In den Verbindungen 2-4 erscheinen die NH- und CO-Valenzschwingungen 18 bei etwa 3200 und zwischen 1670 und 1683 cm⁻¹. Eine eindeutige Aussage über den Einfluß der Alkylgruppen auf die Lage der C=O-Bande läßt sich nicht machen. Theoretisch sollte sich durch den zunehmenden +I-Effekt von 2 nach 4 die C = O-Bindungslänge vergrößern und damit eine Erniedrigung der Frequenz eintreten. Im n-Propionsäureamid liegt die Absorption zwar um 13 Wellenlängenzahlen tiefer als im Acetamid, doch erscheint sie um 3 Wellenzahlen höher im n-Buttersäureamid. Bemerkenswert ist die Lage der N = C-Schwingung in den Verbindungen 5-7. Sie liegt bei den gleichen Wellenzahlen wie sie für die C = O-Schwingung in den Carbonsäureamiden beobachtet wird. Erwartungsgemäß verschiebt sich besonders stark die N = C-Schwingung in den Dimethylderivaten 9 und 10 nach niederen Wellenzahlen. Sie wird bei 1585 und 1590 cm⁻¹ beobachtet 19.

KMR-Spektren

Die $^1\text{H-KMR-Spektren}$ der Verbindungen 2-4 lassen sich ohne Entkopplungsexperimente nicht vollständig deuten. Im Acetamid-Derivat ist das Signal der CH $_3$ -Gruppe zum Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstante beträgt 2,4 Hz und ist wahrscheinlich eine H $_-$ H-Kopplung. Dies wird dadurch gestützt, daß in 5 und 8 für die Methylprotonen nur ein Signal erscheint. Das Protonenresonanzsignal am Stickstoff zeigt von 2 nach 4 eine auffallende

¹⁴ K. Utvary u. R. Hagenauer, Mh. Chem. **94**, 797 [1963].

¹⁵ H. J. BECHER u. F. SEEL, Z. anorg. allg. Chem. 305, 148 [1960].

¹⁶ E. Steger u. R. Stahlberg, Z. Naturforsch. 17 b, 780 [1962].

¹⁷ S. Lanoux, J. inorg. nuclear Chem. 33, 279 [1971].

^{17a} J. Emsley, J. chem. Soc. [London] **1970**, 109.

¹⁸ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie

in der Anorganischen Chemie, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

⁹ E. KÜHLE, B. ANDERS u. G. ZUMACH, Angew. Chem. 79, 663 [1967].

¹² H. W. ROESKY u. H. H. GIERE, Chem. Ber. **102**, 3707 [1969].

¹³ H. W. ROESKY u. H. H. GIERE, Z. anorg. allg. Chem. 378, 177 [1970].

Verschiebung nach niederen Feldstärken. Dies bedeutet, daß die Abschirmung am Proton abnimmt und die Säurestärke steigt, obwohl der + I-Effekt zunimmt. Die beiden CH₃-Gruppen der Dimethylamino-Derivate 9 und 10 sind magnetisch nicht mehr äquivalent. Die freie Drehbarkeit der N(CH₃)₂-Gruppe ist aufgehoben, dadurch treten bei der Meßtemperatur von 35 °C zwei Signale auf. Die 19F-KMR-Spektren ergeben die übliche Aufspaltung in einen PF- und einen PF2-Teil3. Aber in den Carbonsäureamid-Derivaten 2-4 findet eine Überlagerung zwischen PF- und PF2-Teil statt.

Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen P₃N₃F₅ $NHCOCH_3$, $P_3N_3F_5N = CCICH_3$ und $P_3N_3F_5N =$ CNH₂CH₂ werden in der Tab. 2 gegenübergestellt. In der chlorhaltigen Verbindung wird kein Molekülion beobachtet. Besonders charakteristisch sind die cyclischen und acyclischen Fragmente der Form $P_3N_3F_x$ und $P_yN_{y-1}F_x$.

Beschreibung der Versuche

Wir führten die Versuche unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durch. Lösungsmittel und Geräte waren sorgfältig vorgetrocknet.

Die IR-Spektren vermaßen wir mit dem Infrarot-

Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325.

Die ¹H- und ¹⁹F-KMR-Spektren wurden mit dem Spektrometer A 56/60 aufgenommen.

Für 19F-KMR-Untersuchungen diente CFCl3, für ¹H-KMR-Spektren (CH₃)₄Si als äußerer Standard.

Für die Aufnahme der Massenspektren verwendeten wir das Gerät CH4 der Firma Atlas.

$P_3N_3F_5NCO$

In einem Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 58,4 g (0,2 Mol) P₃N₃F₅NSO und 25,4 g (0,2 Mol) Oxalylchlorid gemischt. Anschließend läßt man 5 Tropfen Pyridin zufließen. Die Reaktion setzt heftig ein. Nach dem Erkalten zieht man das Gemisch im Wasserstrahlvakuum ab und destilliert die Lösung. Ausbeute 4,3 g (8%).

 $CF_5N_4OP_3$ (271,9)

Ber. C 4,42 F 34,55 N 20,6 P 34,18, Gef. C 4,5 F 35,0 N 20,5 P 34,0.

IR-Spektrum

 $\approx 2295 \text{ sst}$, 1440 m, 1270 sst, 1018 m, 950 st, 875 st, 840 st, 760 st, 720 m, 630 m, 600 m, 540 m, 535 s, 500 m, 460 st, 435 m cm^{-1} . (s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.)

 $^{19}\mbox{F-KMR}\colon \delta_{\mbox{PF}2}=70.2~\mbox{ppm}\quad \delta_{\mbox{PF}}=49.6~\mbox{ppm},$ $J_{\mathrm{PF}_2} = 880 \mathrm{\ Hz}$ $J_{\mathrm{PF}} = 900 \; \mathrm{Hz}.$

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 2-4

In einem Einhalskolben mit Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr werden 29,2 g (0,1 Mol) P₃N₃F₅NSO und 0,1 Mol der entsprechenden Carbonsäure zusammengegeben und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Nach ca. einer Stde. tritt SO2-Abspaltung ein. Die Reaktion ist nach 5-6 Stdn. beendet. Das erkaltete Gemisch wird aus CH2Cl2 umkristallisiert bzw. sublimiert.

$P_3N_3F_5NHCOCH_3$

Ausbeute: 23,6 g (80%), umkristallisiert aus 150 ml

 $C_2H_4F_5N_4OP_3$ (287,9)

Ber. C 8.34 H 1.39 F 32.98 N 19.45 P 32.28, Gef. C8,5 H1,4 F33,1 N19,5 P32,5.

IR-Spektrum

 $\approx 3125 \text{ st}, \approx 2920 \text{ m}, 2770 \text{ s}, 2710 \text{ s}, 1683$ sst, 1650 s, 1490 st, 1470 st, 1380 m, 1280 sst, 1230 sst, 1025 m, 1005 m, 990 m, 972 st, 946 sst, 892 st, 850 sst, 735 m, 720 m, 624 m, 603 s, 580 m, 500 st, 460 sst, 405 s cm^{-1} .

Für die KMR-Aufnahmen wurde die Substanz in CD₃CN gelöst.

 $^{1}\text{H-KMR}$: $\delta_{\text{CH}_{3}}=-2,05~\text{ppm}$ $\delta_{\text{NH}}=-8,65~\text{ppm}$, $J_{\rm H-H} = 2.4 \, {\rm Hz},$

¹⁹F-KMR: $\delta_{PF_2} = 70.5 \text{ ppm}$ $J_{PF_2} = 900 \text{ Hz}.$

$P_3N_3F_5NHCOC_2H_5$

Das Produkt läßt sich bei 0,01 Torr und 80 °C sublimieren. Es gibt lange Kristallnadeln. Beim Stehen färbt es sich dunkel. Ausbeute: 21,6 g (71%).

 $\begin{array}{c} {\rm C_3H_6F_5N_4OP_3} \quad (301.9) \\ {\rm Ber.} \quad {\rm C} \ 11.93 \quad {\rm H} \ 1.99 \quad {\rm F} \ 31.45 \quad {\rm N} \ 18.55 \quad {\rm P} \ 30.78, \\ {\rm Gef.} \quad {\rm C} \ 12.1 \quad {\rm H} \ 2.0 \quad {\rm F} \ 31.5 \quad {\rm N} \ 18.6 \quad {\rm P} \ 30.8. \end{array}$

IR-Spektrum

pprox 3190 m, pprox 2985 s, pprox 2900 s, 1670 sst, 1465 st, 1410 s, 1270 sst, 1190 m, 1075 m, 1010 s, 983 st, 955 st, 890 st, 840 sst, 735 s, 670 s, 560 m, 500 st, 462 sst, 395 m cm^{-1} .

 $^{1}\text{H-KMR}: \ \delta_{\text{CH}_{3}} = -0.92 \ \text{ppm} \ \delta_{\text{CH}_{2}} = -2.28 \ \text{ppm}$ $\delta_{
m NH} = -9,55 \
m ppm \quad J_{
m H(CH_2)-P} = 0,8 \
m Hz \quad J_{
m CH_3-CH_2} = 7,5 \
m Hz.$ 19F-KMR: $\delta_{
m PF_2} = 70,5 \
m ppm \quad J_{
m PF_2} = 880 \
m Hz.$

$P_3N_3F_5NHCOC_3H_7$

Das Produkt läßt sich bei 0,01 Torr und 80 °C sublimieren. Ausbeute 29,3 g (92%).

C₄H₈F₅N₄OP₃ (315,9) Ber. C 15,21 H 2,53 F 30,05 N 17,73 P 29,42, Gef. C15,1 H2,6 F30,3 N17,7 P29,5.

IR-Spektrum

 \approx 3200 st, \approx 2990 m, \approx 2940 m, 1673 sst, 1460 sst, 1420 st, 1380 sst, 1180 st, 1100 m, 985 m, 970 st, 950 sst, 935 sst, 910 st, 895 st, 845 sst, 755 s, 740 s, 687 s, 565 m, 505 sst, $465 \text{ sst}, 400 \text{ s cm}^{-1}$.

Das ¹H-Spektrum zeigt zwei Tripletts und ein Multiplett für den n-Propylrest und ein Dublett für den NH-Teil.

¹⁹F-KMR: $\delta_{PF_2} = 70.5 \text{ ppm}$ $J_{PF_2} = 880 \text{ Hz}.$

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 5-7

In einem 250-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler und CaCl2-Rohr werden 0,1 Mol des entsprechenden Carbonsäureamides und 20,8 g (0,1 Mol) Phosphorpentachlorid in 150 ml CCl₄ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Man saugt das CCl4 und das POCl3 ab und destilliert das Produkt im Wasserstrahlvakuum. Das n-Propionimidsäurechlorid färbt sich beim Stehen von leicht gelb über grün nach braun.

 $P_3N_3F_5N = CClCH_3$

Ausbeute: 28,5 g (94%).

 $\begin{array}{c} {\rm C_2H_3ClF_5N_4P_3} \quad (306,4) \\ {\rm Ber.} \quad {\rm C} \ 7,87 \ \ {\rm H} \ 0,96 \ \ {\rm Cl} \ 11,57 \ \ {\rm F} \ 30,99 \ \ {\rm N} \ 18,27 \end{array}$ P 30,33,

Gef. C 8,0 H 1,0 Cl 11,8 F 30,9 N 18,2

IR-Spektrum

 ≈ 2950 s, 1695 sst, 1423 m, 1370 st, 1270 sst, 1197 s, 1110 m, 1040 st, 1010 st, 940 sst, 890 sst, 810 sst, 742 s, 665 s, 586 s, 555 s, 538 st, 485 st, 464 sst, 435 st cm

¹H-KMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -2.92 \text{ ppm Singulett.}$

 $P_3N_3F_5N = CClC_2H_5$

Ausbeute: 28,8 g (90%).

 $\begin{array}{c} {\rm C_3H_5ClF_5N_4P_3} \quad (320.4) \\ {\rm Ber.} \quad {\rm C\ 11,25} \quad {\rm H\ 1,56} \quad {\rm Cl\ 11,07} \quad {\rm F\ 29,64} \quad {\rm N\ 17,48} \end{array}$ P 29,01,

Gef. C11,4 H1,7 Cl11,2 F29,4 N17,5 P 29,0.

IR-Spektrum

pprox 2990 s, pprox 2945 s, 1695 st, 1460 s, 1410 s, 1385 s, 1270 sst, 1195 s, 1085 s, 1050 s, 1010 m, 975 m, 945 sst, 900 st, 840 sst, 780 m, 730 s, 665 s, 630 m, 590 m, 550 m, 532 m, 520 m, 485 m, 463 st, 420 m cm^{-1} .

 $^{1}\text{H-NMR}$: $\delta_{\text{CH}_3} = -2,03 \text{ ppm } \delta_{\text{CH}_2} = -3,05 \text{ ppm}$, $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7.5 \text{ Hz}.$

¹⁹F-KMR: $\delta_{PF_2} = 70.2 \text{ ppm}$ $\delta_{PF} = 57.2 \text{ ppm}$, $J_{\mathrm{PF}_2} = 920 \ \mathrm{Hz}$ $J_{\rm PF} = 860 \, {\rm Hz}.$ $P_3N_3F_5N = CClC_3H_7$

Ausbeute: 30,6 g (92%).

 $\begin{array}{c} {\rm C_4H_7ClF_5N_4P_3} \quad (334.4) \\ {\rm Ber.} \quad {\rm C} \ 14.37 \ \ H \ 2.09 \ \ Cl \ 10.6 \ \ F \ 28.4 \ \ N \ 16.75 \end{array}$ P 27,8,

Gef. C 14,5 H 2,2 Cl 10,8 F 28,5 N 16,8 P 27,8.

IR-Spektrum

 \approx 2970 m, \approx 2940 s, 2880 s, 1685 sst, 1450 s, 1405 s, 1380 s, 1265 sst, 1197 s, 1130 s, 1110 s, 1050 m, 1010 m, 975 st, 940 sst, 883 st, 840 sst, 810 st, 730 s, 655 m, 630 m, 580 m, 550 s, 522 m, 495 st, 462 sst, 440 st, 420 s cm^{-1} .

¹H-KMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -1,02 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{CH}_2} = -1,86 \text{ ppm}$

 $\delta_{\text{CH}_2} = -2.92 \text{ ppm.}$ $\delta_{\text{CH}_2} = -2.92 \text{ ppm.}$ $\delta_{\text{PF}_2} = 70 \text{ ppm } \delta_{\text{PF}} = 57 \text{ ppm,}$ $J_{\text{PF}_2} = 910 \text{ Hz}$ $J_{\text{PF}} = 860 \text{ Hz.}$

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Verbindungen 8-10

Die Umsetzungen werden in einem Zweihalskolben mit Tieftemperaturkühler (gekühlt mit Aceton/Trokkeneis) und Gaseinleitungsrohr durchgeführt. In 200 ml trockenem Äther werden 0,1 Mol des entsprechenden Chlorides gelöst und 0,2 Mol Ammoniak bzw. Dimethylamin bei -80 °C zukondensiert. Nach beendeter Reaktion läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert vom Niederschlag ab. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das entstandene Amid sublimiert bzw. die Dimethylamide destilliert.

 $P_3N_3F_5N = CNH_2CH_3$

Ausbeute: 16 g (56%).

 $C_2H_5F_5N_5P_3$ (286,9)

Ber. C 8,37 H 1,74 F 33,09 N 24,40 P 32.39. Gef. C 8,5 H 1,8 F 33,3 N 24,2 P 32,1.

IR-Spektrum

 ≈ 3440 m, ≈ 3350 s, ≈ 3120 m, 2870 s, 1677 st, 1635 s, 1575 m, 1475 m, 1415 m, 1360 s, 1260 sst, 1210 st, 1110 m, 990 m, 940 st, 855 st, 830 sst, 776 sst, 740 s, 645 s, 590 st, 505 st, 485 m, 462 st cm^{-1} .

Für die KMR-Spektren wurde die Substanz in (CD₃),CO gelöst.

¹H-KMR: $\delta_{\text{CH}_3} = -2.0 \text{ ppm}$ $\delta_{\text{NH}_2} = -7.73 \text{ ppm}$. $^{19}\text{F-KMR}: \delta_{\text{PF}_2} = 70.2 \text{ ppm} \quad \delta_{\text{PF}} = 52.6 \text{ ppm}, \\ J_{\text{PF}_2} = 900 \text{ Hz} \quad J_{\text{PF}} = 890 \text{ Hz}.$

 $P_3N_3F_5N = CN(CH_3)_2C_2H_5$

Ausbeute: 26 g (79%).

 $\begin{array}{c} C_5H_{11}F_5N_5P_3 & (328.9) \\ \text{Ber. } C\ 18,26\ H\ 3,34\ F\ 28,87\ N\ 21,28\ P\ 28,25, \\ \end{array}$ Gef. C18,3 H3,5 F28,7 N21,2 P28,1.

IR-Spektrum

 \approx 2990 s, \approx 2940 s, 1585 sst, 1520 m, 1455 m, 1420 m, 1405 m, 1378 s, 1260 sst, 1185 m,

| Ionen | m/e | $\substack{\text{R=NHCOCH}_3\\\text{relative Intensität in }\%}$ | | $R = NCNH_2CH_3$ |
|--|-----|--|---|------------------|
| P ₃ N ₃ F ₅ NHCOCH ₃ | 288 | 3,1 | | |
| $P_3N_3F_5NCNH_2CH_3$ | 287 | • | | 5,6 |
| $P_3N_3F_5NHCO$ | 273 | 3,2 | | , |
| $P_3N_3F_5NCNH_2$ | 272 | | | 42,0 |
| $P_3N_3F_5NCCH_3$ | 271 | | 96,0 | , |
| $P_3N_3F_5NCN$ | 270 | | , , | 16,8 |
| | 248 | 53,0 | 1,2 | 4,2 |
| $P_3N_3F_5NH_2$ | 246 | 4,0 | 3,6 | 1,4 |
| $P_3N_3F_5$ | 230 | 42,5 | 100,0 | 100,0 |
| $P_3N_2F_5$ | 216 | 1,1 | 3,6 | 1,4 |
| $P_3N_2F_4$ | 197 | 4,3 | 4,8 | 2,8 |
| P_2NF_5 | 171 | 3,2 | 7,2 | 1,4 |
| P_2NF_4 | 152 | 3,2 | 3.6 | 1,4 |
| $P_2N_2FCCH_3$ | 136 | -,- | $\begin{array}{c} 3,6 \\ 7,2 \end{array}$ | -,- |
| P_2NF_3 | 133 | 2,1 | 3,6 | 1,0 |
| P_2NF_2 | 114 | 13,0 | 17,0 | 4,9 |
| PF_4 | 107 | 3,2 | 3,6 | 1,4 |
| PF_3 | 88 | 1,6 | 1,2 | -,- |
| $\overrightarrow{\mathrm{PF}_{2}}$ | 69 | 38,0 | 30,0 | 8,4 |
| PF | 50 | 5,3 | 9,6 | 2,0 |
| OCCH ₃ | 43 | 100,0 | 2,0 | -,- |
| CH ₃ CNH ₂ | 43 | _55,0 | | 5,6 |

Tab. 2. Massenspektren der Verbindungen P₃N₃F₅-R.

1090 st, 1045 m, 995 m, 960 m, 920 sst, 885 st, 820 sst, 790 st, 730 st, 660 m, 595 m, 580 m, 536 m, 520 m, 495 m, 461 st cm^{-1} .

 $^{1} ext{H-KMR}: \ \delta_{ ext{CH}_{3}} = -1,23 \ ext{ppm} \quad \delta_{ ext{CH}_{2}} = -2,8 \ ext{ppm}$ $\delta_{
m NCH_3} = -3.1 \ {
m ppm} \quad \delta_{
m NCH_3} = -3.2 \ {
m ppm}.$ 19F-KMR: $\delta_{
m PF_2} = 70.2 \ {
m ppm} \quad \delta_{
m PF} = 50.2 \ {
m ppm},$ $J_{
m PF_2} = 890 \ {
m Hz} \quad J_{
m PF} = 850 \ {
m Hz}.$

 $P_3N_3F_5N = CN(CH_3)_2C_3H_7$

Ausbeute: 32 g (94%).

 ${
m C_6H_{13}F_5N_5P_3}$ (342,9) Ber. C 21,01 H 3,79 F 27,69 N 20,41 P 27,1, Gef. C 21,1 H 3,9 F 27,4 N 20,4 P 27,0.

IR-Spektrum

 \approx 2985 m, \approx 2940 m, 2880 m, 1690 sst, 1520 m, 1460 m, 1405 st, 1260 sst, 1184 st, 1100 st, 1055 m, 1030 m, 1000 m, 920 sst, 865 st, 825 sst, 770 st, 730 m, 670 st, 590 st, $520 \text{ st}, 500 \text{ st}, 463 \text{ sst cm}^{-1}$.

 $\begin{array}{lll} ^{1}\text{H-KMR:} \ \delta_{\text{CH}_{3}} = -1{,}03 \ \text{ppm} & \delta_{\text{CH}_{3}} = -1{,}82 \ \text{ppm} \\ & \delta_{\text{CH}_{2}} = -2{,}78 \ \text{ppm} & \delta_{\text{NCH}_{3}} = -3{,}15 \ \text{ppm} \end{array}$

 $\delta_{
m NCH_3} = -3.24 \
m ppm.$ $\delta_{
m NCH_3} = -3.24 \
m ppm.$ $\delta_{
m PF} = 49.2 \
m ppm.$ $J_{
m PF_2} = 890 \
m Hz$ $J_{
m PF} = 830 \
m Hz.$

Den Herren Dr. E. NIECKE und Dr. D. BÖHLER danken wir für die Messung der KMR- und Massen-Spektren. Dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Professor Dr. O. GLEMSER, danken wir für seine großzügige Förderung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.