

Phosphoryl- und Thiophosphoryl-schwefeloxiddifluoridimide

Phosphoryl- und Thiophosphoryl-sulfuroxidedifluorideimides

MANFRED FESER, RAINER HÖFER und OSKAR GLEMSE

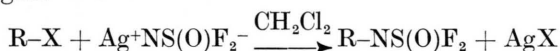
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **30b**, 327–329 [1975]; eingegangen am 27. Januar 1975)

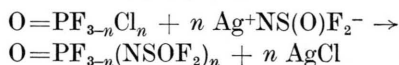
Phosphorylsulfuroxidedifluorideimides, Thiophosphoryl-sulfuroxidedifluorideimides

The phosphorylhalides OPF_2Cl , OPFCl_2 and OPCl_3 react with $\text{Ag}^+\text{NS}(\text{O})\text{F}_2^-$ (**1**) to yield the phosphorylsulfuroxidedifluorideimides (**2**)–(**7**). Reaction of SPCl_3 and **1** yields the thiophosphorylhalides $\text{SPCl}_{3-n}(\text{NSOF}_2)_n$, and by decomposition of **11** $\text{SPF}(\text{NSOF}_2)_2$ is formed. The IR, mass, ^1H , ^{19}F and ^{31}P NMR spectra of the above mentioned compounds are reported.

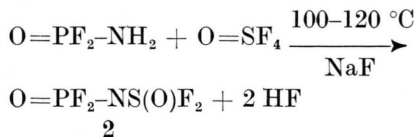
Seit der Synthese des Schwefeloxiddifluoridimids, $\text{HNS}(\text{O})\text{F}_2$, durch PARSHALL, CRAMER und FOSTER¹ ist eine große Zahl anorganischer und organischer Schwefeloxiddifluoridimide dargestellt und beschrieben worden^{2–10}. Zur gezielten Übertragung der $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Gruppe erwies sich bei unseren Untersuchungen die Metathesereaktion von Halogenverbindungen mit $\text{Ag}^+\text{NS}(\text{O})\text{F}_2^-$ ¹¹ als besonders geeignet^{12,13}:



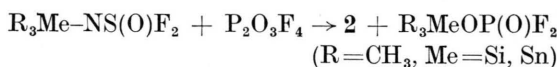
Läßt man **1** mit den Phosphorylhalogeniden OPF_2Cl , OPFCl_2 und OPCl_3 reagieren, so werden die Cl-Atome schrittweise durch $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Gruppen ersetzt. Man erhält die Phosphorylschwefeloxiddifluoridimide (**2**)–(**7**) in guter Ausbeute:



Als einzige Verbindung dieses Typs war bisher das Difluorphosphorylschwefeloxiddifluoridimid (**2**) bekannt, das durch Umsetzung von Difluorphosphoryl- amid mit Sulfinyltetrafluorid¹⁴ und durch Spaltung von Trimethylsilyl- oder -stannyl-schwefeloxiddifluoridimid mit Pyrophosphoryltetrafluorid^{3,6} hergestellt wurde:



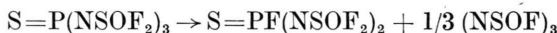
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSE, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4.



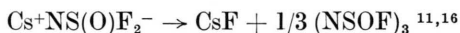
Die Thiophosphorylschwefeloxiddifluoridimide (**8**) bis (**11**) erhält man durch Reaktion von **1** mit SPCl_3 :



Während sich jedoch bei den Phosphorylverbindungen die Reaktion durch Variation des stöchiometrischen Verhältnisses relativ gut lenken läßt, erhält man bei den Thioverbindungen stets ein Gemisch mit verschiedenen Substitutionsgraden, das nur gaschromatographisch aufgetrennt werden kann. Dabei konnte auch das am Phosphoratom teilfluorierte $\text{S}=\text{PF}(\text{NSOF}_2)_2$ (**10**) isoliert und durch sein MS, sowie im Rohprodukt NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Seine Bildung erfolgt durch Disproportionierung von **11**:



Diese Zersetzung unter Abspaltung von Sulfanurfluorid¹⁵ wurde bereits früher bei einigen $\text{NS}(\text{O})\text{F}_2$ -Verbindungen beobachtet:



Auch frisch destilliertes $\text{O}=\text{P}(\text{NSOF}_2)_3$ (**7**) zerfällt innerhalb einiger Tage z. T. unter Bildung von **5** und Sulfanurfluorid.

Die neu hergestellten Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen sind destillierbare, klare Flüssigkeiten, die gegen Hydrolyse relativ stabil sind.

Tab. I. Phosphoryl- und Thiophosphorylschwefeloxiddifluoridimide.

Verbindung	Ausbeute [%]	Sdp. [Torr]
(2) O=PF ₂ -NSOF ₂ ^{3, 6, 14}		67/761
(3) O=PFCl-NSOF ₂	53	41/100
(4) O=PCl ₂ -NSOF ₂	78	37/20
(5) O=PF(NSOF ₂) ₂	70	137/760
(6) O=PCl(NSOF ₂) ₂	53	153/748
(7) O=P(NSOF ₂) ₃	65	176/760
(8) S=PCl ₂ -NSOF ₂	20	
(9) S=PCl(NSOF ₂) ₂	5	
(10) S=PF(NSOF ₂) ₂	Spur	
(11) S=P(NSOF ₂) ₃	20	

Die IR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen sind in den Tabellen II und III aufgeführt. Charakteristisch sind im Bereich über 1000 cm⁻¹ die Absorptionen der NSO-Kettenschwingung. Bei den Phosphorylverbindungen tritt zusätzlich noch die $\nu(\text{P}=\text{O})$ -Schwingung auf, deren Lage die für Phosphorylverbindungen typische Abhängigkeit von der

Elektronegativität der Substituenten zeigt. Trägt man die Werte von $\nu(\text{P}=\text{O})$ gegen Σx_i auf, so erhält man eine Gerade, aus der sich für die Elektronegativität der NSOF₂-Gruppe der Wert 3,25 ergibt. Nach der Gleichung¹⁷:

$$\nu(\text{P}=\text{O}) = 35,0 \cdot \Sigma x_i + 975$$

errechnet man $x_{\text{NSOF}_2} = 3,13$. Die Elektronegativität der NSOF₂-Gruppe ist demnach etwas geringer als die der NSF₂-Gruppe ($x_{\text{NSF}_2} = 3,3^{18}$).

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^{19}\text{F}$, $\delta^{31}\text{P}$ sowie die jeweiligen Kopplungskonstanten sind in Tab. IV zusammengefaßt. Die Spektren zeigen die erwartete Multipllett-Struktur. Bemerkenswert ist die konstante Lage des SF-Signals, das nur über einen Bereich von 2 ppm streut. Die ³¹P-Spektren zeigen die von der Elektronenakzeptorwirkung der Liganden und vom Substitutionsgrad her zu erwartenden Verschiebungen.

Tab. II. IR-Daten der Phosphoryl-Verbindungen [cm⁻¹].

Verbindung	ν_{as} (NSO)	ν (PO)	ν_{s} (NSO)	ν_{SF} , ν_{PF} , ν_{PN}	ν_{PCl}	Weitere Banden
2 OPF ₂ NSOF ₂	1460 sst	1360 sst	1300 sst	955 sst, 863 sst, 802 m, 748 m, 722 s		572 s, 515 sst, 453, s, 412 s
4 OPCl ₂ NSOF ₂	1428 st	1296 sst	1272 sch	922 m, 868 st, 739 m	580 sst	700 s, 680 s, 520 m, 495 s, 480 s
5 OPF(NSOF ₂) ₂	1430 sst	1332 sst	1275 sst	925 st, 855 sst, 745 st, 728 m		705 sch, 625 s, 520 st, 495 st
6 OPCl(NSOF ₂) ₂	1429 st	1299 sst	1264 st	912 m, 868 st, 739 st	580 sst	700 s, 678 s, 521 s, 480 m
7 OP(NSOF ₂) ₃	1430 sst	1318 st	1270 sst	915 st, 865 sst, 740 st		718 sch, 525 st, 489 st

Tab. III. IR-Daten der Thiophosphoryl-Verbindungen [cm⁻¹].

Verbindung	ν_{as} (NSO)	ν_{s} (NSO)	ν_{as} (SF), ν_{s} (SF)	ν_{PS} , ν_{PCl} und Deformationsschwingungen
8 SPCl ₂ NSOF ₂	1432 sst	1268 sst	894 sst, 755 sst	892 st, 670 st, 566 st, 539 st, 492 st, 435 s
9 SPCl(NSOF ₂) ₂	1420 sst	1258 sst	897 sst, 855 sst	757 st, 715 st, 695 st, 620 m, 550 st, 510 st, 465 st, 390 m
11 SP(NSOF ₂) ₃	1420 sst	1255 sst	895 sst, 850 sst	760 st, 715 st, 692 st, 620 s, 550 st, 510 st, 470 st

Tab. IV. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten der dargestellten Verbindungen*.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ (SF) [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ (PF) [ppm]	$^3J_{\text{PF}}$ [Hz]	$^1J_{\text{PF}}$ [Hz]	$^4J_{\text{FF}}$ [Hz]
2 O=PF ₂ -NSOF ₂		-47,1	+72,6	4,6	1007	5,8
3 O=PFCl-NSOF ₂	+17,2	-47,7	+31,9	2,5	1080	5,8
4 O=PCl ₂ -NSOF ₂	+14,3	-48,7	-	1,3	-	-
5 O=PF(NSOF ₂) ₂	+33,3	-49,0	+61,3	2,8	977	5,8
6 O=PCl(NSOF ₂) ₂	+28,0	-48,8	-	1,5	-	-
7 O=P(NSOF ₂) ₃	+41,6	-49,2	-	1,8	-	-
8 S=PCl ₂ -NSOF ₂	-22,7	-48,1	-	1,3	-	-
9 S=PCl(NSOF ₂) ₂	-14,1	-48,3	-	1,5	-	-
10 S=PF(NSOF ₂) ₂	-14,6	-48,8	+26,0	2,7	1062	-
11 S=P(NSOF ₂) ₃	-3,6	-48,8	-	1,8	-	-

* $\delta^{19}\text{F}$ gegen int. CFCl₃; $\delta^{31}\text{P}$ gegen ext. H₃PO₄, 85.

Experimenteller Teil

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden in N_2 -Atmosphäre zu 4,16 g (0,02 Mol) **1** in CH_2Cl_2 die stöchiometrischen Mengen der Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide zugetropft. Nach fünf-stündigem Kochen am Rückfluß werden AgX und umgesetztes **1** in einer N_2 -Filtrationsanlage abgetrennt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels werden die Produkte fraktioniert destilliert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer, Modell 125, aufgenommen.

Für die Massenspektren stand ein Atlas CH-4-Gerät zur Verfügung. Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Messungen wurden an einem Kernresonanzgerät der Fa. Bruker, Typ 60 E, bzw. an einem Gerät HX 8 der gleichen Firma vorgenommen.

Chlorfluorophosphorylschwefeloxiddifluoridimid (**3**)

Aus **1** und $OPFCl_2$ ¹⁹, Molverhältnis 1:1.

MS: m/e 201 (20) M^+ , 166 (100) $(M-Cl)^+$, 147 (5) $OPNSOF_2^+$, 101 (20) $HNSOF_2^+$, 93 (5) $OPNS^+$, 67 (60) SOF^+ , 66 (10) POF^+ , 51 (10) SF^+ , 50 (8) PF^+ , 48 (12) SO^+ , 47 (7) PO^+ , 46 (10) NS^+ .

Dichlorphosphorylschwefeloxiddifluoridimid (**4**)

Aus **1** und $OPCl_3$, Molverhältnis 1:1.

MS: m/e 217 (10) M^+ , 182 (100) $(M-Cl)^+$, 166 (1) $OPFNSOF_2^+$, 147 (10) $(M-Cl_2)^+$, 131 (2) $OPNSF_2^+$, 101 (70) $HNSOF_2^+$, 86 (30) SOF_2^+ , 67 (100) SOF^+ , 51 (10) SF^+ , 50 (10) PF^+ , 48 (50) SO^+ , 46 (60) NS^+ . $Cl_2F_2NO_2PS$ (217,1)

Ber. S 14,69 F 17,43,

Gef. S 14,7 F 17,47.

Fluorophosphoryl-bis(schwefeloxiddifluoridimid) (**5**)

Aus **1** und $OPFCl_2$, Molverhältnis 2:1.

MS: m/e 266 (50) M^+ , 166 (100) $OPFNSOF_2^+$, 150 (15) $OPFNSF_2^+$, 101 (15) $HNSOF_2^+$, 86 (30) SOF_2^+ , 67 (55) SOF^+ , 66 (5) POF^+ , 51 (10) SF^+ , 50 (5) PF^+ , 48 (10) SO^+ , 47 (8) PO^+ , 46 (15) NS^+ .

Chlorphosphoryl-bis(schwefeloxiddifluoridimid) (**6**)

Aus **1** und $OPCl_3$, Molverhältnis 2:1.

MS: m/e 282 (80) M^+ , 247 (60) $(M-Cl)^+$, 182 (20)

$OPCINSOF_2^+$, 166 (30) $OPCINSF_2^+$, 147 (20) $OPNSOF_2^+$, 101 (70) $HNSOF_2^+$, 56 (40) SOF_2^+ , 67 (100) SOF^+ , 50 (5) PF^+ , 48 (50) SO^+ , 46 (50) NS^+ . $ClF_4N_2O_3PS_2$ (282)

Ber. F 26,89 Cl 12,55 S 22,70,

Gef. F 26,8 Cl 12,52 S 22,7.

Phosphoryl-tris(schwefeloxiddifluoridimid) (**7**)

Aus **1** und $OPCl_3$, Molverhältnis 3:1.

MS: m/e 347 (95) M^+ , 328 (0,1) $(m-F)^+$, 247 (100) $OP(NSOF_2)_2^+$, 166 (70) $OPF(NSOF_2)_2^+$, 147 (10) $OP-NSOF_2^+$, 100 (1) $NSOF_2^+$, 86 (5) SOF_2^+ , 85 (30), 70 (5) SF_2^+ (5), 67 (60) SOF^+ , 64 (15) SO_2^+ , 62 (10), 51 (1) SF^+ , 48 (20) SO^+ , 47 (35) PO^+ , 46 (35) NS^+ . $F_6N_3O_4PS_3$ (347,2)

Ber. F 32,83 N 12,10 P 8,92 S 27,70,

Gef. F 32,0 N 12,0 P 8,82 S 27,0.

Dichlorthiophosphoryl-schwefeloxiddifluoridimid (**8**)

Aus **1** und $SPCl_3$, Molverhältnis 1:1.

MS: m/e 363 (100) M^+ , 263 (30) $SP(NSOF_2)_2^+$, 231 (50) $P(NSOF_2)_2^+$, 182 (10) $SPF_2(NSOF_2)_2^+$, 150 (40) $OPF_2NSF_2^+(PF_2NSOF_2)^+$, 101 (5) $HNSOF_2^+$, 86 (20) SOF_2^+ , 69 (35) PF_2^+ , 46 (35) NS^+ .

Chlorthiophosphoryl-bis(schwefeloxiddifluoridimid) (**9**)

Aus **1** und $SPCl_3$, Molverhältnis 2:1.

MS: m/e 298 (90) M^+ , 263 (100) $SP(NSOF_2)_2^+$, 231 (20) $P(NSOF_2)_2^+$, 198 (5) $SPCl(NSOF_2)_2^+$, 166 (10) $PCINSOF_2^+$, 150 (10) $PF_2(NSOF_2)_2^+$, 101 (5) $HNSOF_2^+$, 86 (5) SOF_2^+ , 69 (2) PF_2^+ , 46 (10) NS^+ .

Fluorophosphoryl-bis(schwefeloxiddifluoridimid) (**10**)

MS: m/e 282 (90) M^+ , 182 (10) $SPFNSOF_2^+$, 150 (100) $OPFNSF_2^+(PF_2NSOF_2)^+$, 130 (10), 101 (20) $HNSOF_2^+$, 69 (20) PF_2^+ , 67 (18) SOF^+ , 46 (25) NS^+ .

Thiophosphoryl-tris(schwefeloxiddifluoridimid) (**11**)

Aus **1** und $SPCl_3$, Molverhältnis 3:1.

MS: m/e 363 (100) M^+ , 263 (30) $SP(NSOF_2)_2^+$, 231 (50) $P(NSOF_2)_2^+$, 182 (10) $SPNSOF_2^+$, 150 (40) $OPF_2NSF_2^+(PF_2NSOF_2)^+$, 101 (5) $HNSOF_2^+$, 86 (20) SOF_2^+ , 69 (35) PF_2^+ , 46 (35) NS^+ .

¹ G. W. PARSHALL, R. CRAMER u. R. E. FOSTER, Inorg. Chem. **1**, 677 [1962].

² O. GLEMSER u. R. MEWS, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 333 [1972].

³ O. GLEMSER, H. SARAN u. R. MEWS, Chem. Ber. **104**, 696 [1971].

⁴ W. SUNDERMEYER, A. ROLAND u. K. SEPPELT, Angew. Chem. **83**, 443 [1971]; Angew. Chem. Int. Ed. **10**, 419 [1971].

⁵ A. ROLAND u. W. SUNDERMEYER, Z. Naturforsch. **27b**, 1102 [1972].

⁶ R. HÖFER u. O. GLEMSER, Z. Naturforsch. **27b**, 1106 [1972].

⁷ W. BUCKENDAHN, O. GLEMSER u. H. SARAN, Z. Naturforsch. **28b**, 222 [1973].

⁸ R. HÖFER u. O. GLEMSER, Angew. Chem. **85**, 1105 [1973]; Angew. Chem. Int. Ed. **12**, 1000 [1973].

⁹ O. GLEMSER u. R. HÖFER, Z. Naturforsch. **29b**, 121 [1974].

¹⁰ C. JÄCKH u. W. SUNDERMEYER, Angew. Chem. **86**, 442 [1974].

¹¹ M. FESER, R. HÖFER u. O. GLEMSER, Z. Naturforsch., im Druck.

¹² R. MEWS u. O. GLEMSER, Chem. Commun. **1973**, 823.

¹³ M. FESER, Dissertation, Univers. Göttingen 1974.

¹⁴ P. R. HEINZE, Dissertation, Univers. Göttingen 1968.

¹⁵ F. SEEL u. G. SIMON, Z. Naturforsch. **19b**, 354 [1964].

¹⁶ O. GLEMSER, R. MEWS u. S. P. VON HALASZ, Inorg. Nucl. Chem. Letters **5**, 321 [1969].

¹⁷ A. MÜLLER, E. NIECKE u. O. GLEMSER, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 252 [1967].

¹⁸ O. GLEMSER, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, Angew. Chem. **79**, 723 [1967]; Angew. Chem. Int. Ed. **6**, 710 [1967].

¹⁹ H. W. ROESKY, Z. Naturforsch. **24b**, 318 [1969].