

hexanonoxim erlauben es, für diese Verbindung die Struktur (4b) anzugeben. Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als *Ochiai* et al. [2] bei der Reaktion von Propiolester mit dem Oxim des Formaldehyds das intermediäre Auftreten der Verbindung (9) vom Dihydropyridintyp wahrscheinlich machen könnten, die sie als Produkt der 1,4-Addition ansehen.

Eingegangen am 9. Juni 1967 [Z 546]

[*] Prof. Dr. E. Winterfeldt und W. Krohn
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 115

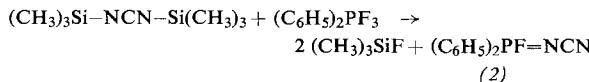
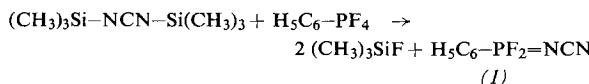
[1] Die Elementarzusammensetzung folgt aus der Hochauflösung der Spalte des Moleküls im Massenspektrum. Herrn Dr. D. Schumann danken wir für bereitwillige Hilfe.

[2] M. Ochiai, M. Obayashi u. K. Morita, Tetrahedron 23, 2641 (1967).

Phenylphosphordifluoridcyanimid und Diphenylphosphorfluoridcyanimid

Von O. Glemser, E. Niecke und J. Stenzel [*]

2,4-Difluor-1,3,2,4-diazadiphosphetidine entstehen bei der Umsetzung von Bis(trialkylsilyl)-Stickstoffverbindungen mit Lewis-aciden Phosphorfluoriden [1]. Die Stabilität des viergliedrigen Ringes vereitelt offenbar die Bildung einer Verbindung mit Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung, so daß von der Verbindungsklasse der Phosphorfluoridimide bislang erst ein Vertreter, das Diphenylphosphorfluoridmethylimid, bekannt ist [2]. Es gelang uns nun durch Umsetzung von Bis(trimethyltrisilyl)carbodiimid [3] mit Phenylphosphortetrafluorid [4] bzw. Diphenylphosphortrifluorid [4], zwei weitere Phosphorfluoridimide (1) und (2) zu synthetisieren.



Die Verbindungen (1) und (2) bilden sich mit quantitativer Ausbeute, wenn man zu den Phosphorfluoriden unter Rühren und Erwärmen [(1) bei 30 °C, (2) bei 70 °C] das Carbodiimid (Molverhältnis 1:1 [5]) tropfen läßt. Während der größte Teil des Trimethylsiliciumfluorids schon bei der Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch entweicht, wird der Rest durch Abpumpen im Vakuum (1 Torr) entfernt.

Die Zusammensetzung der Verbindungen (1) und (2) wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichtes [massenspektrometrisch: für (1) Molekülion bei e/m = 186, für (2) Molekülion bei e/m = 244] bewiesen [6].

Die Phosphorfluoridimide (1) und (2) sind leicht viskose, hochsiedende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, die sich im Vakuum nur unter starker Zersetzung destillieren lassen, so daß auf ihre destillative Abtrennung verzichtet wurde.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) von (1) und (2) zeigt im NaCl-Bereich neben den charakteristischen Absorptionen der Phenylgruppe folgende starke Banden

$H_5C_6-PF_2NCN$: 2230 $\nu(NC \equiv N)$
937 { ν_{as} , $\nu_{sym}(PF)$,
908 } $\nu(N-CN)$
814 }

$(C_6H_5)_2PFNCN$: 2210 $\nu(NC \equiv N)$
885 { $\nu(N-CN)$,
815 } $\nu(PF)$

Das ^{31}P -NMR-Spektrum [6] von (1) enthält ein Triplet, das von (2) ein Dublett. Das ^{19}F -NMR-Signal ist für beide Verbindungen erwartungsgemäß ein Dublett. Eine Kopplung der orthoständigen Protonen der Phenylgruppe mit dem

Fluor oder eine P-H-Kopplung über zwei Kohlenstoffatome hinweg ist nicht zu beobachten.

	$\delta^{31}P$ (ppm) [a]	J_{PF} (Hz)	$\delta^{19}F$ (ppm) [a]	J_{PF} (Hz)
$H_5C_6-PF_2NCN$	-15,3	1140	66,5	1132
$(C_6H_5)_2PFNCN$	-50,3	1075	82,1	1064

[a] Als äußerer Standard diente 85-proz. H_3PO_4 bzw. $CFCl_3$.

Das Zentrum des Signals des paraständigen Phenylprotons δ^1H_{para} von (1) liegt bei -7,41 ppm, von (2) bei -7,18 ppm, bezogen auf $(CH_3)_4Si$ als äußeren Standard.

Ein Vergleich der ^{31}P -Werte in Difluordiazadiphosphetidinen (Größenordnung 45–70 ppm) mit denen in den Phosphorfluoridimiden zeigt, daß in den cyclischen Verbindungen der Phosphorkern stärker abgeschirmt wird.

Die unterschiedliche Koordinationszahl des Phosphors in den Difluordiazadiphosphetidinen (V) und in den Phosphorfluoridimiden (IV) wirkt sich auch auf die PF-Kopplungskonstante aus. Während J_{PF} in ersteren bei 900 Hz liegt, erhält man für letztere um etwa 200 Hz höhere Werte.

Eingegangen am 13. Juni 1967 [Z 549]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. E. Niecke,
Dipl.-Chem. J. Stenzel
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

[1] R. Schmutzler, persönliche Mitteilung.

[2] R. Schmutzler, Chem. Commun. 1965, 19.

[3] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962);
Angew. Chem. internat. Edit. 1, 112 (1962). – Darstellung in
Salzschmelze: J. Stenzel u. W. Sundermeyer, Chem. Ber., im
Druck.

[4] Wir danken Herrn Dr. Schmutzler für die beiden Phosphorfluoride.

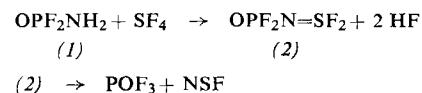
[5] Das Molverhältnis 1:1 ist möglichst genau einzuhalten, da eine Abtrennung der Ausgangsstoffen von (1) äußerst schwierig ist und von (2) nur unvollständig gelingt.

[6] Herrn Dr. Marsmann danken wir für die ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn cand. phys. D. Böhler für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

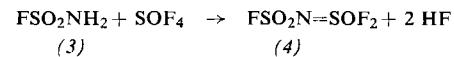
Synthese von N-(Difluorophosphoryl)schwefeldifluoridimid und N-(Fluorsulfonyl)schwefeloxiddifluoridimid

Von O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze [*]

Phosphoryldifluoridamid (1), durch Ammonolyse von Pyrophosphoryltetrafluorid [1] dargestellt, reagiert bei 40 °C mit Schwefeltetrafluorid mit 55% Ausbeute zu N-(Difluorophosphoryl)schwefeldifluoridimid (2), das sich schon bei Raumtemperatur zu Phosphorylfluorid und Thiazylfluorid zersetzt.



Sulfonylfuoridamid (3) setzt sich bei 130 °C mit Sulfinyltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger mit 30% Ausbeute zu N-(Fluorsulfonyl)schwefeloxiddifluoridimid (4) [2] um.



Die Verbindung (2) ist eine wasserklare Flüssigkeit von stechendem Geruch, $K_p = 45$ °C/80 Torr, $F_p = -41$ °C. Selbst bei Ausschluß von Feuchtigkeit zersetzt sie sich innerhalb weniger Stunden, wobei sie sich tiefrot färbt. Für den Dampfdruck gilt:

$$\log p_{mm} = -(1904/T) + 7,887$$

mit einer Verdampfungswärme von 8,7 kcal/mol und einer Troutonkonstante von 22,9; K_p (extrap.) = 108 °C. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und das Massenspektrum bewiesen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (2) zeigt vier Triplets gleicher Intensität.

Signal	Lage (Hz)	chem. Verschiebung [a]	Kopplungskonst.
A	+3207	$\delta_{\text{SF}} = -57,1$ ppm	$J_{\text{PF}} = 28$ Hz
B	+3235		
C	-4457	$\delta_{\text{PF}} = +69,9$ ppm	$J_{\text{PF}} = 1026$ Hz
D	-3431		$J_{\text{FF}} = 4,5$ Hz

[a] Bezogen auf CCl_3F als äußeren Standard bei 30 °C.

Das IR-Spektrum wurde in der Gasphase aufgenommen: 1392 sst $\nu(\text{PO})$, 1352 sst $\nu(\text{SN})$, 957 st $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$, 920 st $\nu_{\text{s}}(\text{PF})$, 798 st $\nu_{\text{as}}(\text{SF})$, 731 st $\nu_{\text{s}}(\text{SF})$, 696 m $\nu(\text{PN})$ cm^{-1} [3]. Schwache Absorptionen bei 630, 566, 529, 488 cm^{-1} werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Wegen der Abhängigkeit der PO- und PF-Bindekräfte von der Summe der Elektronegativitäten der Halogene bei Phosphorylhalogeniden lässt sich aus den IR-Daten die Elektronegativität der NSF_2 -Gruppe bestimmen. Nach der Gleichung [4]

$$\nu(\text{PO}) = 31,3 \sum x_i + 1039$$

erhält man für die Elektronegativität $x_{\text{NSF}_2} = 3,3$. Trägt man die durchschnittliche PF-Frequenz der Phosphorylhalogenide gegen die Summe der Elektronegativitäten auf, so erhält man eine lineare Abhängigkeit, aus der sich die Elektronegativität der NSF_2 -Gruppe gleichfalls zu 3,3 ergibt.

Die Verbindung (4) ist eine wasserklare Flüssigkeit, $K_p = 72$ °C, $F_p = -70$ °C, und erwartungsgemäß stabiler als das N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid. Die Verbindung wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR- und ^{19}F -NMR-Spektren charakterisiert.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei $m/e = 183$ die typischen Bruchstücke $M - \text{F}$ (164), FSO_2N (97), SOF_2 (86), FSO_2 (83), FSO (67), SF (51) und SO (48) auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt ein Dublett bei -45,4 und ein Triplet bei -60,1 gegen CCl_3F als äußeren Standard. Die Kopplungskonstante ist $J_{\text{FF}} = 8$ Hz.

Das IR-Spektrum (gasf.) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1475, 1450, 1245, 888, 821, 740, 716 cm^{-1} , die den Valenzschwingungen zuzuordnen sind.

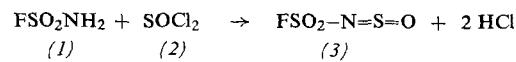
Eingegangen am 21. Juni 1967 [Z 547]

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. P. R. Heinze
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
34 Göttingen, Hospitalstr. 8-9
[1] E. A. Robinson, Canad. J. Chem. 40, 1729 (1962).
[2] Vgl. O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).
[3] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.
[4] A. Müller, E. Niecke u. O. Glemser, Z. anorg. allg. Chem. 350, 252 (1967).

Darstellung von N -(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid und N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid [1]

Von H. W. Roesky [*]

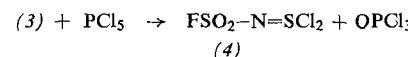
Sulfonylfluoridamid (1), durch Hydrolyse von Sulfonylfluoridisocyanat [2] mit konzentrierter Ameisensäure hergestellt, reagiert mit Thionylchlorid (2) zu N -(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid (3).



Zu 0,5 mol (1) gibt man 0,75 mol (2) und erhitzt 48 Std. unter Rückfluss und Röhren. Anschließend destilliert man im Ölumpenvakuum. (3) sammelt sich in einer Kältefalle (-10 °C; Eis/Kochsalz) und wird erneut fraktioniert. Ausbeute: 42 g (57%), $K_p = 20$ °C/0,4 Torr; 32 °C/15 Torr. Bei höheren Drucken tritt teilweise Zersetzung ein.

Die Verbindung (3) ist eine gelbliche Flüssigkeit, die mit Wasser bei Raumtemperatur explosionsartig reagiert. Bei -20 °C reagiert (3) mit Wasser unter Rückbildung von (1) und Schwefeldioxid. Das Massenspektrum von (3) enthält neben dem Molekülion bei $m/e = 145$ die folgenden Bruchstücke: FSO_2 (83), SO_2 (64), SO (48), NS (46). Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich Absorptionen bei 1435, 1260, 1210, 1125, 830, 700, 628, 615, 595, 538, 482, 460 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise folgenden Schwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1435, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, $\nu(\text{SO})$, $\nu(\text{N}=\text{S})$, 1260, 1210, 1125; $\nu(\text{SF})$ 830, $\nu(\text{SN})$ 700 und Deformationsschwingungen.

Mit Phosphorpentachlorid reagiert (3) zum N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid (4).



Zu überschüssigem PCl_5 lässt man unter Röhren und Einleitern von trockenem Stickstoff (3) so zutropfen (Molverhältnis 1,2:1), daß die Temperatur im Kolben nicht über 50 °C steigt. Anschließend filtriert man unter Stickstoff vom überschüssigen PCl_5 ab und fraktioniert im Vakuum. Ausbeute: 70%. $K_p = 45$ °C/0,4 Torr.

Die Verbindung (4) kann auch – allerdings in nicht ganz reiner Form – aus (1) mit Schwefeldichlorid hergestellt werden.

Das IR-Spektrum von (4) zeigt folgende Absorptionen: 1425, 1210, 1125, 805, 712, 582, 537, 480, 442 cm^{-1} . Sie werden versuchsweise folgenden Valenzschwingungen zugeordnet: $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ 1425, $\nu_{\text{s}}(\text{SO})$, $\nu(\text{N}=\text{S})$ 1210, 1125, $\nu(\text{SF})$ 805, $\nu(\text{SN})$ 712 und $\nu(\text{SCl})$ und Deformationsschwingungen. Das Massenspektrum enthält neben dem Molekülion bei $m/e = 199$ und 201 (Isotopenverhältnis) eine Vielzahl von Bruchstücken.

N -(Fluorsulfonyl)schwefeldichloridimid (4) ist eine farblose Flüssigkeit, die von Wasser sofort hydrolysiert wird. Sie reagiert mit V2A-Stahl bei Raumtemperatur unter Zersetzung.

	^{19}F -NMR [a]		^1H -NMR [a]	
	δ_{F} (ppm)	Multiplizität	δ_{H} (ppm)	$J_{\text{F}-\text{H}}$ (Hz)
FSO_2NH_2 (1) [3]	-57,0	Triplet	6,1	6
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{S}=\text{O}$ (3)	-59,2	Singulett	—	—
$\text{FSO}_2\text{N}=\text{SCl}_2$ (4)	-61,4	Singulett	—	—

[a] Als äußerer Standard diente CCl_3F bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Eingegangen am 15. Juni 1967 [Z 550]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstr. 8-9

[1] IV. Mitteilung über Stickstoff-Schwefel-Verbindungen. – III. Mitteilung: H. W. Roesky u. A. Hoff, Chem. Ber., im Druck.
– II. Mitteilung: O. Glemser, H. W. Roesky, P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 153 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 179 (1967).

[2] Den Farbwerken Hoechst danke ich für die Überlassung von Sulfonylchloridisocyanat.

[3] H. Jonas u. D. Voigt, Angew. Chem. 70, 572 (1958).