

## Zur Darstellung und Reaktion von Zinn-Stickstoff-Verbindungen<sup>1)</sup>

Herbert W. Roesky\* und Hartmut Wiezer

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

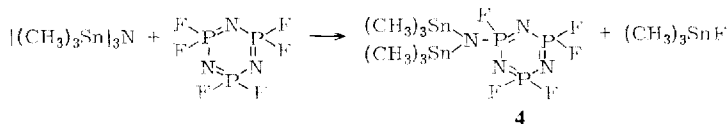
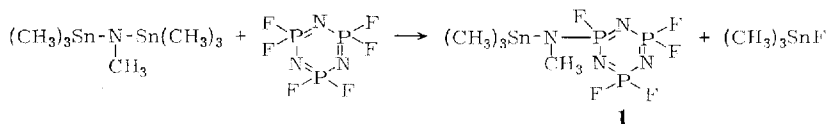
Eingegangen am 10. August 1972

$(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  reagieren mit Phosphor-Halogen- und Schwefel-Halogen-Derivaten zu den Verbindungen **1**–**6**. Diese Reaktionen verlaufen unter Spaltung einer Zinn-Stickstoff-Bindung. Eine weitere Zinn-Stickstoff-Bindung ließ sich mit  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  spalten und dabei entstehen die Verbindungen **7**–**10**. Diese Verbindungen werden mit ihren isomeren *S*-Alkylestern verglichen. Anhand von Massen- und NMR-Untersuchungen kann eine eindeutige Strukturzuordnung getroffen werden. Aus  $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$  und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  konnte die Ringverbindung **11** hergestellt werden.

### Preparation and Reaction of Tin-Nitrogen Compounds<sup>1)</sup>

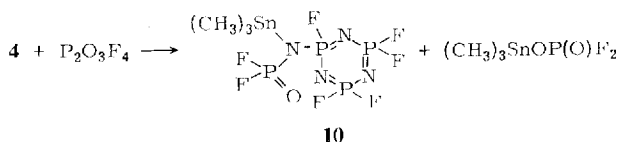
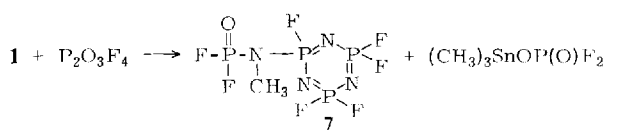
$(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  and  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  react with phosphorus-halogen- and sulfur-halogen derivatives to give the compounds **1**–**6**. These reactions involve cleavage of a tin-nitrogen bond. A further tin-nitrogen bond is cleaved by  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  with formation of the compounds **7**–**10**. These compounds are compared with their isomeric *S*-alkyl esters. On the basis of mass- and n.m.r. investigations an unambiguous structural assignment could be made. The reaction of  $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$  with  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$  yielded the ring compound **11**.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß Zinn-Stickstoff-Verbindungen für die Synthese neuer Phosphorderivate geeignet waren. Dies veranlaßte uns, grundlegende Untersuchungen auf diesem Gebiet durchzuführen. Für die Reaktionen setzten wir Heptamethyldistannazan und Tris(trimethylstannazan) ein. Dabei ließen sich Tetramethylstannazan und Hexamethyldistannazan-Derivate isolieren, wenn im Molverhältnis 1 : 1 gearbeitet wurde, z. B.:



<sup>1)</sup> Fluorhaltige metallorganische Verbindungen, 3. Mittel.; — 2. Mittel.: H. W. Roesky und H. Wiezer, Chem. Ber. 104, 2258 (1971).

Beide Verbindungsreihen enthalten weitere Zinn-Stickstoffbindungen, die sehr leicht durch Pyrophosphoryltetrafluorid gespalten werden können.

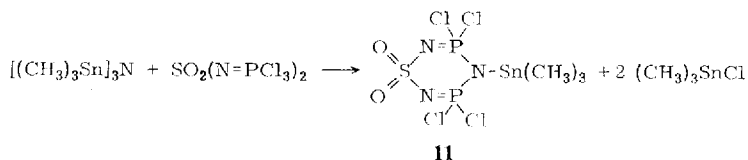


Wendet man dieses Verfahren auf die Phosphor-Halogen-Verbindungen **1** und **2** an, so erhält man die Verbindungen **7** und **8**, die interessante Elementkombinationen enthalten.

Tab. Dargestellte Verbindungen

	Verbindung	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)
<b>1</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$	57	50°/0.01
<b>2</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{PSCl}_2$	92	(26–28°)
<b>3</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{SOC}_4\text{F}_9$	66	(28–33°)
<b>4</b>	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$	65	68°/0.01
<b>5</b>	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$	92	(63°)
<b>6</b>	$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NPCL}_2=\text{NSO}_2\text{F}$	67	(88°)
<b>7</b>	$\text{POF}_2\text{NCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$	94	63–64°/12–13
<b>8</b>	$\text{POF}_2\text{NCH}_3\text{PSCl}_2$	92	35°/0.01
<b>9</b>	$\text{POF}_2\text{NCH}_3\text{PSFCI}$	94	58°/12–13
<b>10</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnPOF}_2\text{NP}_3\text{N}_3\text{F}_5$	61	122°/0.01 (39–42°)
<b>11</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{PCl}_2=\text{N})_2\text{SO}_2$	95	(113°)

Tris(trimethylstannyl)azide reagiert mit Bis(trichlorphosphoranyliden)sulfonyldiamid unter Ringschluß:



Obwohl ein derartiges Ringsystem von *Becke-Goehring* und Mitarbb.<sup>2)</sup> synthetisiert worden ist, bietet hier die exocyclische Trimethylstannylgruppe leichte Substitutionsmöglichkeit am Stickstoff<sup>3)</sup>.

<sup>2)</sup> M. Becke-Goehring, K. Bayer und T. Mann, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 143 (1966).

<sup>3)</sup> U. Klingebiel und O. Glemser, Chem. Ber. **105**, 1510 (1972); **104**, 3804 (1971).

Für die Darstellung von Perfluoralkansulfonsäurederivaten des Zinns sind bisher Umsetzungen von Silbersalzen<sup>4)</sup>, Säuren<sup>4-6)</sup> und Anhydriden<sup>1)</sup> bekannt. Die leichte Spaltbarkeit der Zinn-Stickstoff-Bindung bietet den Vorteil, daß Sulfonsäurefluoride oder Sulfinsäurechloride direkt eingesetzt werden können:

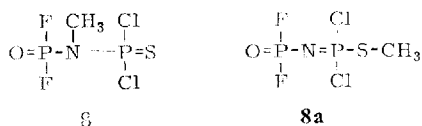


5

## Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen an Trimethylzinnfluoriden<sup>7,8)</sup> oder Trimethylzinnderivaten mit halogenhaltigen Substituenten<sup>1)</sup> haben ergeben, daß die Molekül-Ionen gar nicht oder in geringer Intensität auftreten. Das Bruchstück  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$  wurde mit der höchsten relativen Intensität beobachtet. Dimere und höhere Molekül-Ionen selbst treten nicht auf, so daß in der Dampfphase mit großer Wahrscheinlichkeit nur monomere Molekeln vorliegen. Massenspektrometrische Untersuchungen an **1**, **2**, **4**, **5** und **11** bestätigen diesen Befund. Die Molekül-Ionen konnten in allen Fällen nicht beobachtet werden. Ein auffällender Unterschied besteht zu **10**. Hier fanden wir den Molekülpeak mit einer relativen Häufigkeit von 42%.

Die isomeren Verbindungen zu **7**, **8** und **9** erhielten wir kürzlich durch Solvolyse von  $\text{X}-\text{N}=\text{PF}_2\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{SPCl}_2$  oder  $\text{SPFCl}$ ) mit Methanol<sup>9,10)</sup> oder Reaktion von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PF}_3$  mit Natriummethylat<sup>11)</sup>. Mit Thiophosphorylgruppen entstehen dabei *S*-Methylester, z. B. **8a**:



Es ist uns bisher nicht gelungen, die Isomeren ineinander umzuwandeln. Die Verbindungen lassen sich eindeutig anhand ihrer kernmagnetischen Resonanzspektren unterscheiden<sup>12)</sup>. In **8a** beobachtet man keine Kopplung der Methylprotonen mit den Fluoratomen der Phosphorylgruppe. Die  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante ist im Phosphazen **8a** erwartungsgemäß erheblich größer<sup>13)</sup>: **8**  $J_{\text{P-P}} = 22.9$  Hz, **8a**  $J_{\text{P-P}} = 42$  Hz. Besonders auffällig sind die unterschiedlichen Siedepunkte, die bei den *S*-Alkylverbindungen wesentlich höher liegen. Weiterhin weisen

<sup>4)</sup> M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippsmeier, Chem. Ber. **103**, 868 (1970).

<sup>5)</sup> P. A. Yeats, B. F. E. Ford, J. R. Sams und F. Aubke, Chem. Commun. **1969**, 791.

<sup>6)</sup> P. A. Yeats, J. R. Sams und F. Aubke, Inorg. Chem. **10**, 1877 (1971).

<sup>7)</sup> M. Gielen und S. Mayence, J. organometallic Chem. **12**, 363 (1968).

<sup>8)</sup> K. Licht, H. Geissler, P. Koehler, K. Hottmann, H. Schnorr und H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 271 (1971).

<sup>9)</sup> H. W. Roesky, B. H. Kuhtz und L. F. Grimm, Z. anorg. allg. Chem. **389**, 167 (1972).

<sup>10)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Commun. **1971**, 998.

<sup>11)</sup> H. W. Roesky und W. Grosse Böwing, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 191 (1971).

<sup>12)</sup> H. W. Roesky und W. Schaper, Z. Naturforsch., im Druck.

<sup>13)</sup> H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. **103**, 3114 (1970).

die Massenspektren beträchtliche Unterschiede auf, dabei wird in **8**  $\text{SPCl}_2^+$  mit einer relativen Häufigkeit von 17% beobachtet, während dieses Ion in **8a** überhaupt nicht auftritt. Ähnliche Vergleiche lassen sich für die Verbindung **9** ziehen.

Bei der Umsetzung von  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PF}_3$  mit  $\text{NaOCH}_3$  entsteht der *O*-Methylester  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}-\text{PF}_2\text{OCH}_3$  **7a**. Bei **7a** und dem *N*-Methylester **7** sind keine gravierenden Unterschiede in den Siedepunkten vorhanden. Sie unterscheiden sich vornehmlich in ihren IR- und NMR-Spektren. In **7a** koppeln die Protonen nur mit den Fluor-Atomen der  $\text{PF}_2$ -Gruppe, während in **7** auch eine Kopplung mit der PF-Gruppe des Phosphazenenringes erfolgt.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in sorgfältig getrockneten und heiß zusammengesetzten Geräten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die  $^{19}\text{F}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren haben wir mit dem Varian-Gerät A56/60 in  $\text{CCl}_4$  oder in Substanz (Flüssigkeiten) vermessen. Für die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Untersuchungen diente  $\text{CFCl}_3$  und für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  als äußerer Standard. Mit dem Gerät HFX-8 von Bruker und 85proz. Phosphorsäure als äußerem Standard wurden die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen ausgeführt.

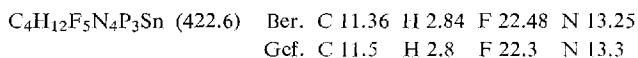
Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 157 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten; Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach).

Die Massenspektren sind mit dem Gerät CH7 der Firma Varian vermessen worden. Von Bruchstücken, die Chlor oder Zinn enthalten, werden nur die Peaks mit den häufigsten Isotopen  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{120}\text{Sn}$  angegeben<sup>14)</sup>.

$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ <sup>15)</sup>,  $\text{PSFCl}_2$ <sup>16)</sup>,  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ <sup>17)</sup>,  $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$ <sup>18)</sup>,  $\text{FSO}_2\text{NPCl}_3$ <sup>19)</sup>,  $\text{ClSOC}_4\text{F}_9$ <sup>20)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$ <sup>21)</sup> und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ <sup>21)</sup> stellten wir nach Literaturangaben her.

Ausbeuten und Kenndaten der dargestellten Verbindungen **1**–**11** s. Tab. S. 281.

*N*-Methyl-*N*-(trimethylstannyl)-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)-in-2-ylamid (**1**): In einem 250-ml-Zweihalskolben werden 2.40 g  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  (1/100 mol) in 100 ml Äther vorgegeben. Unter Rühren mit einem Magnetstab läßt man 3.56 g (1/100 mol) Heptamethyldistannazan in 50 ml Äther zutropfen. Es wird 2 h weitergerührt. Der Niederschlag von Trimethylzinnfluorid wird in einer Stickstofffiltrationsanlage abgetrennt, der Äther in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorratsfalle abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert.



<sup>14)</sup> H. Kienitz, Massenspektrometrie, S. 727, 729, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

<sup>15)</sup> E. A. Robinson, Canad. J. Chem. **40**, 1729 (1962).

<sup>16)</sup> H. S. Booth und M. C. Cassidy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2369 (1940).

<sup>17)</sup> R. Schmutzler, Inorg. Synthesis **9**, 76 (1967).

<sup>18)</sup> A. V. Kirsanov, Zhur. Obshchei Khim. **22**, 1346 (1952), C. A. **47**, 5836a (1953).

<sup>19)</sup> A. V. Kirsanov, Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk **1950**, 426, C. A. **45**, 1503 (1951); Inorg. Syntheses **8**, 105 (1966).

<sup>20)</sup> H. W. Roesky, Angew. Chem. **83**, 890 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 344 (1971); H. W. Roesky, Vortrag beim Fluorsymposium 1972 in Ljubljana.

<sup>21)</sup> K. Jones und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1944.

IR: 2930 s, 2890 m, 2810 s, 1990 s, 1455 s, 1438 s, 1400 s, 1260 sst, 1223 st, 1105 st, 1007 m, 983 m, 955 st, 925 sst, 902 st, 825 sst, 780 st, 738  $\text{cm}^{-1}$  m.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}(\text{Sn})}$   $-0.70$  ppm,  $\delta_{\text{H}(\text{N})}$   $-2.95$  ppm,  $J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 58.9$  Hz,  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 56.5$  Hz,  $J_{\text{H-P}} = 17.5$  Hz,  $J_{\text{H-F}} = 1.2$  Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}(\text{PF}_2)}$  70 ppm,  $\delta_{\text{F}(\text{PNF})}$  53 ppm,  $J_{\text{FP}(\text{PF}_2)} = 890$  Hz,  $J_{\text{FP}(\text{PNF})} = 920$  Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta_{\text{P}(\text{PF}_2)}$   $-9.5$  ppm,  $\delta_{\text{P}(\text{PNF})}$   $-24$  ppm.

MS:  $m/e$  409:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (3%), 379:  $\text{SnNCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (2%), 260:  $\text{HNCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (27%), 259:  $\text{NCH}_3\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (19%), 231:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{H}$  (65%), 230:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (100%), 216:  $\text{P}_3\text{N}_2\text{F}_5$  (3%), 212:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4\text{H}$  (29%), 211:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_4$  (12%), 197:  $\text{P}_3\text{N}_2\text{F}_4$  (7%), 185: ? enthält Sn (8%), 171:  $\text{P}_2\text{NF}_5$  (8%), 167:  $\text{P}_2\text{N}_2\text{F}_4\text{H}$  (13%), 166:  $\text{P}_2\text{N}_2\text{F}_4$  (4%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (5%), 152:  $\text{P}_2\text{NF}_4$  (8%), 150:  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (2%), 135:  $\text{CH}_3\text{Sn}$  (4%), 133:  $\text{P}_2\text{NF}_3$  (7%), 120: Sn (3%), 114:  $\text{P}_2\text{NF}_2$  (19%), 107:  $\text{PF}_4$  (6%), 88:  $\text{PF}_3$  (3%), 69:  $\text{PF}_2$  (35%), 50:  $\text{PH}$  (10%).

*N-Methyl-N-(trimethylstannyl)thiophosphorsäure-dichlorid-amid (2)*: Zu 7.12 g (1/50 mol) Heptamethyldistannazan in 100 ml Äther wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3.40 g (1/50 mol)  $\text{PSCl}_3$  in 50 ml Äther getropft. Nach Beendigung der Reaktion werden der Äther und das entstandene Trimethylzinnchlorid im Ölpumpenvakuum abgezogen. Die Substanz fällt analysenrein an.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NPSSn}$  (326.5) Ber. C 14.69 H 3.67 Cl 21.79 N 4.28

Gef. C 14.87 H 3.7 Cl 21.7 N 4.2

IR: 2930 s, 2890 m, 2800 s, 1450 m, 1430 s, 1190 s, 1186 st, 1016 s, 875 sst, 775 sst, 705  $\text{cm}^{-1}$  sst.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}(\text{Sn})}$   $-1.20$  ppm,  $\delta_{\text{H}(\text{N})}$   $-3.08$  ppm,  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 57.5$  Hz,  $J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 60.4$  Hz,  $J_{\text{H}(\text{N})-\text{P}} = 22.5$  Hz.

MS:  $m/e$  312:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNCH}_3\text{PSCl}_2$  (42%), 292:  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{PSCl}$  (3%), 282:  $\text{SnNCH}_3\text{PSCl}_2$  (3%), 200:  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (6%), 185:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$  (11%), 170:  $\text{CH}_3\text{SnCl}$  (14%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (100%), 163:  $\text{NHCH}_3\text{PSCl}_2$  (100%), 133:  $\text{PSCl}_2$  (42%), 130:  $\text{NCH}_3\text{PCl}_2$  (70%), 128:  $\text{NHCH}_3\text{PSCl}$  (70%), 120: Sn (24%), 101:  $\text{PCl}_2$  (17%), 98:  $\text{PSCl}$  (27%), 92:  $\text{NCH}_3\text{PS}$  (10%), 66:  $\text{PCl}$  (11%), 63:  $\text{PS}$  (49%), 60:  $\text{NCH}_3\text{P}$  (100%).

*N-Methyl-N-(trimethylstannyl)perfluorbutansulfonsäure-amid (3)*: Wurde entsprechend 2 aus 3.56 g (1/100 mol) Heptamethyldistannazan und 3.03 g (1/100 mol)  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SOCl}$  dargestellt und destilliert.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_9\text{NOSSn}$  (459.6) Ber. C 20.87 H 2.61 N 3.04 Gef. C 20.9 H 2.7 N 3.0

IR: 2950 s, 2880 m, 1450 s, 1400 s, 1340 st, 1200 sst, 1130 st, 1100 m, 1070 st, 1030 st, 990 st, 850 m, 830 m, 775 st, 740 s, 720 m, 690  $\text{cm}^{-1}$  m.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}(\text{Sn})}$   $-0.71$  ppm,  $\delta_{\text{H}(\text{N})}$   $-3.01$  ppm,  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 59.6$  Hz,  $J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 62.4$  Hz.

MS:  $m/e$  446: M  $-15$  (7%), 242:  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNCH}_3\text{SO}$  (16%), 227:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNCH}_3\text{SO}$  (11%), 219:  $\text{C}_4\text{F}_9$  (4%), 212:  $\text{CH}_3\text{SnNCH}_3\text{SO}$  (4%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (72%), 150:  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (13%), 135:  $\text{CH}_3\text{Sn}$  (32%), 120: Sn (9%), 119:  $\text{C}_2\text{F}_5$  (4%), 100:  $\text{C}_2\text{F}_4$  (13%), 78:  $\text{NHCH}_3\text{SO}$  (100%), 77:  $\text{NCH}_3\text{SO}$  (14%), 69:  $\text{CF}_3$  (50%), 62:  $\text{NSO}$  (11%), 60:  $\text{SOC}$  (18%), 50:  $\text{CF}_2$  (4%), 48:  $\text{SO}$  (7%).

*N,N-Bis(trimethylstannyl)-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)-in-2-ylamid (4)*: 4 wird entsprechend 1 aus 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannyl)amin und 2.49 g (1/100 mol)  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$  dargestellt.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{F}_5\text{N}_4\text{P}_3\text{Sn}_2$  (571.2) Ber. C 12.61 H 3.15 F 16.64 N 9.81

Gef. C 12.6 H 3.1 F 16.3 N 9.7

IR: 2970 m, 2910 m, 1990 s, 1400 s, 1270 sst, 1200 m, 1164 s, 1082 sst, 1000 st, 930 sst, 830 sst, 780 sst, 735 m, 685  $\text{cm}^{-1}$  st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-0.50$  ppm,  $J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}}$  = 54.5 Hz,  $J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$  = 57.1 Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}}(\text{PF}_3)$  68 ppm,  $\delta_{\text{F}}(\text{NPF})$  35 ppm,  $J_{\text{F-P}}(\text{PF}_2)$  = 880 Hz,  $J_{\text{F-P}}(\text{NPF})$  = 920 Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta_{\text{P}}(\text{PF}_2)$   $-9.0$  ppm,  $\delta_{\text{P}}(\text{NPF})$   $-23.0$  ppm.

MS:  $m/e$  559: M  $-\text{CH}_3$  (40%), 529: M  $-(\text{CH}_3)_3$  (7%), 375: ?Sn (15%), 365: ?Sn (25%), 344:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}_2\text{N}$  (15%), 246:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$  (55%), 230:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (50%), 197:  $\text{P}_3\text{N}_2\text{F}_4$  (10%), 185: ? (17%), 171:  $\text{P}_2\text{NF}_5$  (10%), 169:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}$  (50%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (100%), 152:  $\text{P}_2\text{NF}_4$  (13%), 150:  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (18%), 139: SnF (42%), 135:  $\text{CH}_3\text{Sn}$  (60%), 120: Sn (18%), 114:  $\text{P}_2\text{NF}_2$  (13%), 69:  $\text{PF}_2$  (33%), 50: PF (5%), 45: PN (10%).

*N,N-Bis(trimethylstannyl)perfluorbutansulfonsäure-amid* (5): 5 wird entsprechend 1 aus 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannyl)amin und 3.03 g (1/100 mol)  $\text{FSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  dargestellt und aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_9\text{NO}_2\text{SSn}_2$  (624.2) Ber. C 19.23 H 2.88 F 27.39 Gef. C 19.6 H 3.0 F 27.2

IR: 2970 s, 2900 s, 1355 m, 1330 m, 1308 sst, 1255 m, 1238 st, 1198 st, 1143 sst, 1045 sst, 988 sst, 860 s, 785 sst, 730 sst, 695  $\text{cm}^{-1}$  st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-0.77$  ppm,  $J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}}$  = 56.0 Hz,  $J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$  = 58.6 Hz.

MS:  $m/e$  612: M  $-\text{CH}_3$  (15%), 447:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  (11%), 344:  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2\text{N}$  (2%), 329:  $(\text{CH}_3)_5\text{Sn}_2\text{N}$  (11%), 314:  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{N}$  (3%), 299:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}_2\text{N}$  (4%), 228:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNSO}_2$  (4%), 219:  $\text{C}_4\text{F}_9$  (7%), 212:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnNSO}$  (4%), 169:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}$  (50%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (100%), 150:  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (16%), 139: SnF (21%), 135:  $\text{CH}_3\text{Sn}$  (43%), 120: Sn (17%), 100:  $\text{C}_2\text{F}_4$  (11%), 69:  $\text{CF}_3$  (64%), 50:  $\text{CF}_2$  (3%), 48: SO (4%).

*N-[Dichlor- $\{bis(trimethylstannyl)amino\}$ -phosphoranylidene}fluorsulfonsäure-amid* (6): 6 wird entsprechend 2 aus 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannyl)amin und 2.34 g (1/100 mol)  $\text{FSO}_2\text{NPCl}_3$  dargestellt und aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{FN}_2\text{O}_2\text{PSSn}_2$  (540.1) Ber. C 13.33 H 3.33 F 3.52 Gef. C 13.4 H 3.4 F 3.4

IR: 2950 s, 2890 s, 1320 st, 1210 sst, 1125 st, 810 m, 780 sst, 720  $\text{cm}^{-1}$  st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-0.79$  ppm,  $J_{\text{H-}^{117}\text{Sn}}$  = 62.9 Hz,  $J_{\text{H-}^{119}\text{Sn}}$  = 65.7 Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}}$   $-39.4$  ppm.

*N-(Difluorophosphoryl)-N-methyl-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor(V)-in-2-ylamid* (7): Zu 4.23 g (1/100 mol) 1 in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Rühren und Eiskühlung 1.86 g (1/100 mol)  $\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, getropft. Es wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und destilliert.

$\text{CH}_3\text{F}_7\text{N}_4\text{OP}_4$  (344.0) Ber. C 3.49 H 0.87 F 38.66 N 16.28 P 36.05

Gef. C 3.8 H 1.0 F 37.7 N 16.8 P 35.2

IR: 2930 s, 1995 s, 1465 m, 1435 m, 1355 sst, 1280 sst, 1235 st, 1083 st, 1028 m, 990 sst, 950 sst, 910 sst, 875 sst, 850 sst, 822 m, 749 m, 675  $\text{cm}^{-1}$  st.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-3.3$  ppm,  $J_{\text{H-P}}(\text{POF}_2) \approx J_{\text{H-P}}(\text{NPF})$  = 11.1 Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta_{\text{F}}(\text{POF}_2)$  73.5 ppm,  $\delta_{\text{F}}(\text{PF}_2)$  71.5 ppm,  $\delta_{\text{F}}(\text{PFN})$  62.5 ppm,  $J_{\text{P-F}}(\text{OPF}_2)$  = 1038 Hz,  $J_{\text{PF}}(\text{PF}_2)$  = 880 Hz,  $J_{\text{P-F}}(\text{NPF})$  = 910 Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta_{\text{P}}(\text{POF}_2)$  13.5 ppm,  $\delta_{\text{P}}(\text{PF}_2)$   $-8.8$  ppm,  $\delta_{\text{P}}(\text{PFN})$   $-17.5$  ppm.

MS:  $m/e$  344: M (8%), 325: M  $-\text{F}$  (2%), 313:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NPF}_2$  (2%), 259:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NCH}_3$  (9%), 248: ? (14%), 231:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{H}$  (100%), 230:  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5$  (5%), 216:  $\text{P}_3\text{N}_2\text{F}_5$  (2%), 212:

$P_3N_3F_4H$  (8%), 211:  $P_3N_3F_4$  (5%), 197:  $P_3N_2F_4$  (3%), 171:  $P_2NF_5$  (4%), 167:  $P_2N_2F_4H$  (4%), 152:  $P_2NF_4$  (3%), 133:  $P_2NF_3$  (2%), 114:  $P_2F_2N/NCH_3POF_2$  (15%), 107:  $PF_4$  (4%), 88:  $PF_3$  (2%), 85:  $POF_2$  (5%), 69:  $PF_2$  (17%), 50:  $PF$  (5%).

*N*-(Difluorophosphoryl)-*N*-methylthiophosphorsäure-dichlorid-amid (**8**): **8** wird entsprechend **7** aus 3.27 g (1/100 mol) **2** und 1.86 g (1/100 mol)  $P_2O_3F_4$  dargestellt.

$CH_3Cl_2F_2NOP_2S$  (247.9) Ber. C 4.83 H 1.21 Cl 28.69 F 15.31

Gef. C 4.9 H 1.3 Cl 29.2 F 14.7

IR: 2930 s, 1455 s, 1435 m, 1346 sst, 1205 st, 1090 m, 1038 sst, 920 sst, 893 st, 763 st, 720  $cm^{-1}$  m.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H$  -3.51 ppm,  $J_{H-P(POF_2)} = 10.8$  Hz,  $J_{H-P(SCl_2)} = 15.3$  Hz,  $J_{H-F} = 1.8$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F$  65.7 ppm,  $J_{F-P} = 1053$  Hz,  $J_{F-P} = 4.7$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_P(POF_2)$  16.7 ppm,  $\delta_P(SCl_2)$  -45.1 ppm,  $J_{P-P} = 22.9$  Hz,  $J_{P-H(POF_2)} = 10.8$  Hz.

MS:  $m/e$  247: M (15%), 212: M - Cl (16%), 163:  $NHCH_3PSCl_2$  (24%), 134: ? (22%), 133:  $PSCl_2$  (17%), 128: ? (22%), 130:  $PNPOF_2$  (33%), 114:  $NCH_3POF_2$  (100%), 105: ? (36%), 101:  $PCl_2$  (17%), 91:  $P_2NCH_3$  (55%), 85:  $POF_2$  (16%), 69:  $PF_2$  (52%), 63: PS (37%), 60:  $PNCH_3$  (17%), 50:  $PF$  (4%), 47:  $PO$  (11%).

*N*-(Difluorophosphoryl)-*N*-methylthiophosphorsäure-chloridfluorid-amid (**9**): **9** wird entsprechend **7** aus 3.10 g (1/100 mol)  $(CH_3)_3SnNCH_3PSFCl$  und 1.86 g (1/100 mol)  $P_2O_3F_4$  dargestellt.

$CH_3ClF_3NOP_2S$  (231.5) Ber. C 5.18 H 1.30 Cl 15.37 F 24.61

Gef. C 5.3 H 1.3 Cl 15.5 F 24.1

IR: 2930 s, 1463 s, 1440 m, 1352 sst, 1219 st, 1110 m, 1055 sst, 950 sst, 905 sst, 747 sst, 695  $cm^{-1}$  m.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H$  -3.49 ppm,  $J_{H-F} = J_{H-F(POFAFNCH_3)} = J_{H-F(POFBFNCH_3)} = J_{H-F(SPFCINCH_3)} = 1.4$  Hz,  $J_{H-P(POF_2)} = 11.0$  Hz,  $J_{H-P(SPFCI)} = 13.6$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F(POF_2)$  69.7 ppm,  $\delta_F(PSPFCI)$  16.9 ppm,  $J_{P-FA} = 1049.5$  Hz,  $J_{P-FB} = 1048.5$  Hz,  $J_{FA-FB} = 128$  Hz,  $J_{FB-P'} = 4.3$  Hz,  $J_{FB-F} = 8.5$  Hz,  $J_{FA-P'} = 4.0$  Hz,  $J_{FA-F} = 5.5$  Hz,  $J_{F-P'} = 1153$  Hz,  $J_{F-P} = 2.8$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_P(POF_2)$  15.3 ppm,  $\delta_P(PSPFCI)$  -58.1 ppm.

MS:  $m/e$  231: M (26%), 196: M - Cl (12%), 164:  $POF_2NCH_3PF$  (11%), 118:  $PSFCI$  (19%), 117: ? (22%), 114:  $POF_2NCH_3$  (100%), 87/85:  $POF_2/PFCI$  (7%/33%), 82:  $PSF$  (9%), 69:  $PF_2$  (17%), 50:  $PF$  (7%), 47:  $PO$  (5%).

*N*-(Difluorophosphoryl)-*N*-(trimethylstannyl)-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatriphosphor-(*V*)-in-2-ylamid (**10**): **10** wird entsprechend **7** aus 5.70 g (1/100 mol) **4** und 1.86 g (1/100 mol)  $P_2O_3F_4$  dargestellt.

$C_3H_9F_7N_4OP_4Sn$  (492.6) Ber. C 7.31 H 1.83 F 26.98 N 11.35

Gef. C 7.7 H 2.0 F 26.3 N 11.0

IR: 2960 s, 2890 s, 1362 sst, 1260 sst, 1158 sst, 930 sst, 880 st, 840 sst, 785 sst, 730  $cm^{-1}$  s.

$^1H$ -NMR:  $\delta_H$  -0.79 ppm,  $J_{H-^{117}Sn} = 64.6$  Hz,  $J_{H-^{119}Sn} = 67.4$  Hz.

$^{19}F$ -NMR:  $\delta_F(POF_2)$  73.6 ppm,  $\delta_F(PF_2)$  69.2 ppm,  $\delta_F(PFN)$  44.2 ppm,  $J_{F-P(PF)} = 920$  Hz,  $J_{F-P(PF_2)} = 880$  Hz,  $J_{F-P(POF_2)} = 960$  Hz.

$^{31}P$ -NMR:  $\delta_P(POF_2)$  22 ppm,  $\delta_P(PF_2)$  -8 ppm,  $J_{P-P(POF_2NPF)} = 105$  Hz,  $J_{P-F(POF_2NPF)} = 9$  Hz.

MS:  $m/e$  494: M (42%), 479: M -  $CH_3$  (100%), 449: M - 3  $CH_3$  (67%), 330:  $P_3N_3F_5NHPOF_2$  (49%), 246:  $P_3N_3F_5NH_2$  (30%), 230:  $P_3N_3F_5$  (98%), 169:  $(CH_3)_2SnF$  (58%), 165:  $(CH_3)_3Sn$  (72%), 150:  $(CH_3)_2Sn$  (16%), 139:  $SnF$  (86%), 135:  $CH_3Sn$  (72%), 120:  $Sn$  (21%), 85:  $POF_2$  (72%), 69:  $PF_2$  (56%).

*N*-(Trimethylstannyl)-3,3,5,5-tetrachlor-1,2,4,6,3,5-4*H*-thiatriazaphosphor(V)-*S,S*-dioxid (**11**): 3.67 g (1/100 mol)  $\text{SO}_2(\text{NPCl}_2)_2$  werden in 100 ml Äther gelöst und bei  $-40^\circ$  5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannyl)amin, in 100 ml Äther gelöst, unter Rühren langsam zugetropft. Anschließend wird langsam aufgetaut und der Niederschlag abfiltriert.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_2\text{SSn}$  (473.4) Ber. C 7.60 H 1.90 Cl 30.04 N 8.86

Gef. C 7.9 H 2.0 Cl 29.8 N 8.7

IR: 2960 s, 2900 s, 1310 st, 1190 sst, 1085 sst, 870 m, 855 m, 785 st, 733 m,  $673\text{ cm}^{-1}$  s.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{H}}$   $-0.79$  ppm,  $J_{\text{H}-^{117}\text{Sn}} = 57.6$  Hz,  $J_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 60.0$  Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta_{\text{P}}$  15.7 ppm.

MS:  $m/e$  460: M — 15 (1%), 308:  $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_4\text{SO}_2$  (4%), 292:  $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_4\text{SO}$  (1%), 273:  $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_3\text{SO}_2$  (4%), 238:  $\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_2\text{SO}_2$  (7%), 205:  $\text{N}_3\text{P}_2\text{ClISO}_2$  (4%), 220:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  (4%), 205:  $\text{CH}_3\text{SnCl}_2$  (33%), 185:  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$  (100%), 170:  $\text{CH}_3\text{SnCl}$  (16%), 165:  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  (44%), 155:  $\text{SnCl}$  (48%), 150:  $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$  (16%), 135:  $\text{CH}_3\text{Sn}$  (28%), 120:  $\text{Sn}$  (23%), 79:  $\text{SO}_2\text{NH}$  (4%), 64:  $\text{SO}_2$  (6%), 48:  $\text{SO}$  (4%).

[309/72]