

Zur Darstellung und Reaktion von Zinn-Stickstoff-Verbindungen¹⁾

Herbert W. Roesky* und Hartmut Wiezer

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

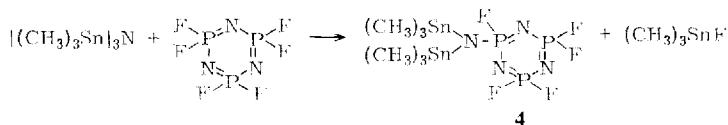
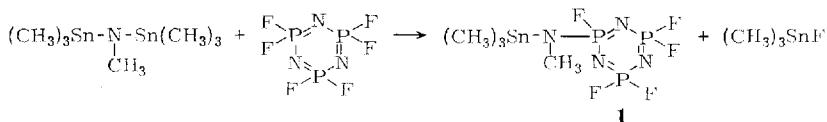
Eingegangen am 10. August 1972

$(CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$ und $[(CH_3)_3Sn]_3N$ 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 $P_2O_3F_4$ 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 $SO_2(NPCl_3)_2$ und $[(CH_3)_3Sn]_3N$ konnte die Ringverbindung **11** hergestellt werden.

Preparation and Reaction of Tin-Nitrogen Compounds¹⁾

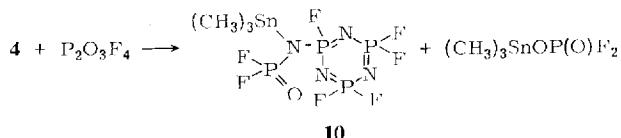
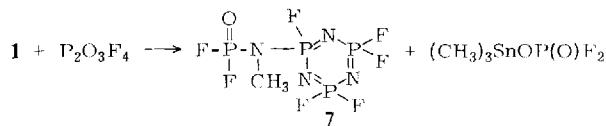
$(CH_3)_3SnNCH_3Sn(CH_3)_3$ and $[(CH_3)_3Sn]_3N$ react with phosphorus-halogen- and sulfur-halogen derivatives to give the compounds **1**–**6**. These reactions involve cleavage of a tin-nitrogen bond. A further tin-nitrogen bond is cleaved by $P_2O_3F_4$ with formation of the compounds **7**–**10**. 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 $SO_2(NPCl_3)_2$ with $[(CH_3)_3Sn]_3N$ yielded the ring compound **11**.

In einer früheren Arbeit¹⁾ 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 Tristrimethylstannazan ein. Dabei ließen sich Tetramethylstannazan und Hexamethyldistannazan-Derivate isolieren, wenn im Molverhältnis 1:1 gearbeitet wurde, z.B.:



¹⁾ Fluorhaltige metallorganische Verbindungen, 3. Mitteil.; — 2. Mitteil.: H. W. Roesky und H. Wiezer, Chem. Ber. 104, 2258 (1971).

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

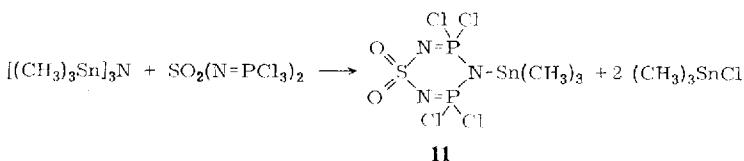


Wendet man dieses Verfahren auf die Phosphor-Halogen-Verbindungen **1** und **2** an, so erhält man die Verbindungen **7** und **8**, die interessante Elementkombinationen enthalten.

Tab. Dargestellte Verbindungen

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

Tristrimethylstannazan reagiert mit Bis(trichlorphosphoranylidene)sulfonyldiamid unter Ringschluß:

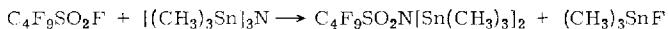


Obwohl ein derartiges Ringsystem von *Becke-Goehring* und Mitarbb.²⁾ synthetisiert worden ist, bietet hier die exocyclische Trimethylstannylgruppe leichte Substitutionsmöglichkeit am Stickstoff^{3).}

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

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

Für die Darstellung von Perfluoralkansulfonsäurederivaten des Zinns sind bisher Umsetzungen von Silbersalzen⁴⁾, Säuren⁴⁻⁶⁾ und Anhydriden¹⁾ bekannt. Die leichte Spaltbarkeit der Zinn-Stickstoff-Bindung bietet den Vorteil, daß Sulfonsäurefluoride oder Sulfinsäurechloride direkt eingesetzt werden können:

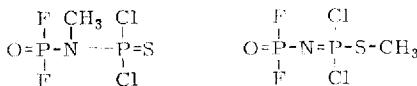


5

Massenspektren

Massenspektrometrische Untersuchungen an Trimethylzinnfluoriden^{7,8)} oder Trimethylzinnnderivaten mit halogenhaltigen Substituenten¹⁾ 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 Moleküle vorliegen. Massenspektrometrische Untersuchungen an **1**, **2**, **4**, **5** und **11** bestätigen diesen Befund. Die Molekül-Ionen konnten in allen Fällen nicht beobachtet werden. Ein auffallender 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 SPFCI) mit Methanol^{9,10)} oder Reaktion von $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{N}=\text{PF}_3$ mit Natriummethylat¹¹⁾. Mit Thiophosphorylgruppen entstehen dabei *S*-Methylester, z. B. **8a**:



8

8a

Es ist uns bisher nicht gelungen, die Isomeren ineinander umzuwandeln. Die Verbindungen lassen sich eindeutig anhand ihrer kernmagnetischen Resonanzspektren unterscheiden¹²⁾. In **8a** beobachtet man keine Kopplung der Methylprotonen mit den Fluoratomen der Phosphorylgruppe. Die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstante ist im Phosphazhen **8a** erwartungsgemäß erheblich größer¹³⁾: **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

⁴⁾ M. Schmeißer, P. Sartori und B. Lippesmeier, Chem. Ber. **103**, 868 (1970).

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

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

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

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

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

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

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

¹²⁾ H. W. Roesky und W. Schaper, Z. Naturforsch., im Druck.

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

die Massenspektren beträchtliche Unterschiede auf, dabei wird in **8** 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 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 Fluoratomen der PF_2 -Gruppe, während in **7** auch eine Kopplung mit der PF-Gruppe des Phosphazeringes 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}F -NMR- und ^1H -NMR-Spektren haben wir mit dem Varian-Gerät A56/60 in CCl_4 oder in Substanz (Flüssigkeiten) vermessen. Für die ^{19}F -NMR-Untersuchungen diente CFC_3 und für die ^1H -NMR-Spektren $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als äußerer Standard. Mit dem Gerät HFX-8 von Bruker und 85 proz. Phosphorsäure als äußerem Standard wurden die ^{31}P -NMR-Messungen ausgeführt.

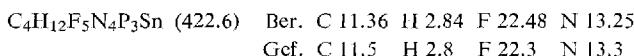
Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen 157 aufgenommen (Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke, Festsubstanzen als KBr-Preßlinge oder mit Nujol als Einbettungsmittel zwischen KBr-Platten; Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach).

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}Cl und ^{120}Sn angegeben¹⁴⁾.

$\text{P}_2\text{O}_3\text{F}_4$ ¹⁵⁾, PSFCl_2 ¹⁶⁾, $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$ ¹⁷⁾, $\text{SO}_2(\text{NPCl}_3)_2$ ¹⁸⁾, $\text{FSO}_2\text{NPCl}_3$ ¹⁹⁾, ClSOC_4F_9 ²⁰⁾, $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NCH}_3$ ²¹⁾ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ ²¹⁾ stellten wir nach Literaturangaben her.

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

N-Methyl-*N*-(trimethylstannylyl)-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatrifosphor(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) Heptamethyl-distanazan 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.



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

¹⁵⁾ *E. A. Robinson*, Canad. J. Chem. **40**, 1729 (1962).

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

¹⁷⁾ *R. Schmutzler*, Inorg. Synthesis **9**, 76 (1967).

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

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

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

²¹⁾ *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 cm⁻¹ m.

¹H-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, $J_{\text{H}-\text{P}}$ = 17.5 Hz, $J_{\text{H}-\text{F}}$ = 1.2 Hz.

¹⁹F-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.

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

MS: *m/e* 409: (CH₃)₂SnNCH₃P₃N₃F₅ (3%), 379: SnNCH₃P₃N₃F₅ (2%), 260: HNCH₃P₃N₃F₅ (27%), 259: NCH₃P₃N₃F₅ (19%), 231: P₃N₃F₅H (65%), 230: P₃N₃F₅(100%), 216: P₃N₂F₅ (3%), 212: P₃N₃F₄H (29%), 211: P₃N₃F₄ (12%), 197: P₃N₂F₄ (7%), 185: ? enthält Sn (8%), 171: P₂NF₅ (8%), 167: P₂N₂F₄H (13%), 166: P₂N₂F₄ (4%), 165: (CH₃)₃Sn (5%), 152: P₂NF₄ (8%), 150: (CH₃)₂Sn (2%), 135: CH₃Sn (4%), 133: P₂NF₃ (7%), 120: Sn (3%), 114: P₂NF₂ (19%), 107: PF₄ (6%), 88: PF₃ (3%), 69: PF₂ (35%), 50: PF (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) PSCl₃ in 50 ml Äther getropft. Nach Beendigung der Reaktion werden der Äther und das entstandene Trimethylzinchlorid im Ölumpenvakuum abgezogen. Die Substanz fällt analysenrein an.

C₄H₁₂Cl₂NPSSn (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 cm⁻¹ sst.

¹H-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: (CH₃)₂SnNCH₃PSCl₂ (42%), 292: (CH₃)₃SnNCH₃PSCl (3%), 282: SnNCH₃PSCl (3%), 200: (CH₃)₃SnCl (6%), 185: (CH₃)₂SnCl (11%), 170: CH₃SnCl (14%), 165: (CH₃)₃Sn (100%), 163: NHCH₃PSCl₂ (100%), 133: PSCl₂ (42%), 130: NCH₃PCl₂ (70%), 128: NHCH₃PSCl (70%), 120: Sn (24%), 101: PCl₂ (17%), 98: PSCl (27%), 92: NCH₃PS (10%), 66: PCl (11%), 63: PS (49%), 60: NCH₃P (100%).

N-Methyl-N-(trimethylstannyl)perfluorbutansulfinsäure-amid (**3**): Wurde entsprechend **2** aus 3.56 g (1/100 mol) Heptamethyldistannazan und 3.03 g (1/100 mol) C₄F₉SOC₁ dargestellt und destilliert.

C₈H₁₂F₉NOSSn (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 cm⁻¹ m.

¹H-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: (CH₃)₃SnNCH₃SO (16%), 227: (CH₃)₂SnNCH₃SO (11%), 219: C₄F₉ (4%), 212: CH₃SnNCH₃SO (4%), 165: (CH₃)₃Sn (72%), 150: (CH₃)₂Sn (13%), 135: CH₃Sn (32%), 120: Sn (9%), 119: C₂F₅ (4%), 100: C₂F₄ (13%), 78: NHCH₃SO (100%), 77: NCH₃SO (14%), 69: CF₃ (50%), 62: NSO (11%), 60: SOC (18%), 50: CF₂ (4%), 48: SO (7%).

N,N-Bis(trimethylstannyl)-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatrichosphor(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) P₃N₃F₆ dargestellt.

C₆H₁₈F₅N₄P₃Sn₂ (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 cm⁻¹ st.

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

¹⁹F-NMR: $\delta_{F(PF_2)} = 68$ ppm, $\delta_{F(NPF)} = 35$ ppm, $J_{F-P(PF_2)} = 880$ Hz, $J_{F-P(NPF)} = 920$ Hz.

³¹P-NMR: $\delta_{P(PF_2)} = -9.0$ ppm, $\delta_{P(NPF)} = -23.0$ ppm.

MS: *m/e* 559: M — CH₃ (40%), 529: M — (CH₃)₃ (7%), 375: ?Sn (15%), 365: ?Sn (25%), 344: (CH₃)₃Sn₂N (15%), 246: P₃N₃F₅NH₂ (55%), 230: P₃N₃F₅ (50%), 197: P₃N₂F₄ (10%), 185: ? (17%), 171: P₂NF₅ (10%), 169: (CH₃)₂SnF (50%), 165: (CH₃)₃Sn (100%), 152: P₂NF₄ (13%), 150: (CH₃)₂Sn (18%), 139: SnF (42%), 135: CH₃Sn (60%), 120: Sn (18%), 114: P₂NF₂ (13%), 69: PF₂ (33%), 50: PF (5%), 45: PN (10%).

N,N-Bis(trimethylstannylyl)perfluorbutansulfonsäure-amid (**5**): **5** wird entsprechend **1** aus 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannylyl)amin und 3.03 g (1/100 mol) FSO₂C₄F₉ dargestellt und aus CCl₄ umkristallisiert.

C₁₀H₁₈F₉NO₂SSn₂ (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 cm⁻¹ st.

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

MS: *m/e* 612: M — CH₃ (15%), 447: (CH₃)₂SnNSO₂C₄F₉ (11%), 344: (CH₃)₆Sn₂N (2%), 329: (CH₃)₅Sn₂N (11%), 314: (CH₃)₄Sn₂N (3%), 299: (CH₃)₃Sn₂N (4%), 228: (CH₃)₂SnNSO₂ (4%), 219: C₄F₉ (7%), 212: (CH₃)₂SnNSO (4%), 169: (CH₃)₂SnF (50%), 165: (CH₃)₃Sn (100%), 150: (CH₃)₂Sn (16%), 139: SnF (21%), 135: CH₃Sn (43%), 120: Sn (17%), 100: C₂F₄ (11%), 69: CF₃ (64%), 50: CF₂ (3%), 48: SO (4%).

N-(Dichlor-[bis(trimethylstannylyl)amino]-phosphoranylidene)fluorsulfonsäure-amid (**6**): **6** wird entsprechend **2** aus 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannylyl)amin und 2.34 g (1/100 mol) FSO₂NPCl₃ dargestellt und aus CCl₄ umkristallisiert.

C₆H₁₈Cl₂FN₂O₂PSSn₂ (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 cm⁻¹ st.

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

¹⁹F-NMR: $\delta_F = -39.4$ ppm.

N-(Difluorphosphoryl)-N-methyl-2,4,4,6,6-pentafluor-1,3,5,2,4,6-triazatrichosphor(V)in-2-yl-amid (**7**): Zu 4.23 g (1/100 mol) **1** in 25 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren und Eiskühlung 1.86 g (1/100 mol) P₂O₃F₄, in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst, getropft. Es wird im Wasserstrahlvakuum abgesaugt und destilliert.

CH₃F₇N₄OP₄ (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 cm⁻¹ st.

¹H-NMR: $\delta_H = -3.3$ ppm, $J_{H-P(POF_2)} \approx J_{H-P(NPF)} = 11.1$ Hz.

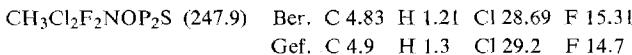
¹⁹F-NMR: $\delta_{F(POF_2)} = 73.5$ ppm, $\delta_{F(PF_2)} = 71.5$ ppm, $\delta_{F(PFN)} = 62.5$ ppm, $J_{P-F(POF_2)} = 1038$ Hz, $J_{P-F(PF_2)} = 880$ Hz, $J_{P-F(NPF)} = 910$ Hz.

³¹P-NMR: $\delta_{P(POF_2)} = 13.5$ ppm, $\delta_{P(PF_2)} = -8.8$ ppm, $\delta_{P(PFN)} = -17.5$ ppm.

MS: *m/e* 344: M (8%), 325: M — F (2%), 313: P₃N₃F₅NPF₂ (2%), 259: P₃N₃F₅NCH₃ (9%), 248: ? (14%), 231: P₃N₃F₅H (100%), 230: P₃N₃F₅ (5%), 216: P₃N₂F₅ (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.



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.

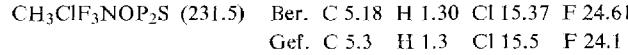
1H -NMR: $\delta_H = 3.51$ ppm, $J_{H-P(POF_2)} = 10.8$ Hz, $J_{H-P(PSCl_2)} = 15.3$ Hz, $J_{H-F} = 1.8$ Hz.

^{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, $\delta_P(PSCl_2) = 45.1$ 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: NCH_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.



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.

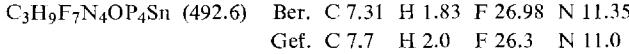
1H -NMR: $\delta_H = 3.49$ ppm, $J_{H-F} = J_{H-F(POFAFNCH_3)} = J_{H-F(POFBFNCH_3)} = J_{H-F(SFCINCH_3)} = 1.4$ Hz, $J_{H-P(POF_2)} = 11.0$ Hz, $J_{H-P(SFCI)} = 13.6$ Hz.

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

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



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, $J_{H-^{119}Sn} = 64.6$ 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 - $3CH_3$ (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-1,2,4,6,3,5-4H-thiadiazaphosphor(V)in-S,S-dioxid (**11**): 3.67 g (1/100 mol) $\text{SO}_2(\text{NPCl}_3)_2$ werden in 100 ml Äther gelöst und bei -40° 5.05 g (1/100 mol) Tris(trimethylstannyl)amin, in 100 ml Äther gelöst, unter Röhren 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 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: $\text{N}_3\text{P}_2\text{ClSO}_2$ (4 %), 220: $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ (4 %), 205: CH_3SnCl_2 (33 %), 185: $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$ (100 %), 170: CH_3SnCl (16 %), 165: $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ (44 %), 155: SnCl (48 %), 150: $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}$ (16 %), 135: CH_3Sn (28 %), 120: Sn (23 %), 79: SO_2NH (4 %), 64: SO_2 (6 %), 48: SO (4 %).

[309/72]