

## Zur Reaktion des 3,3-Dichlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriaza-phosphor(V)in-*S,S*-bis(oxidchlorids), eines Dioxodichlorcyclodithiazaphosphazens

Uwe Klingebiel, Teh Pei Lin, Bruno Buss und Oskar Glemser\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,  
D-3400 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

Eingegangen am 4. Mai 1973

Die Titelverbindung **1** reagiert mit Aminen HNRR' im Molverhältnis 1:2 zu **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **7**. Aus **1** und Fluorierungsmitteln wie SbF<sub>3</sub> und AgF<sub>2</sub> ist die Verbindung **8** als *cis,trans*-Isomerengemisch zugänglich. — Die Raumgruppe und Gitterkonstanten von **8** sowie die IR-, Massen-, <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

### On the Reaction of 3,3-Dichloro-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-bis(oxidchloride), a Dioxodichlorocyclodithiazaphosphazene

The title compound **1** reacts with amines like HNRR' in a molratio 1:2 to form **2**, **3**, **4**, **5**, **6** and **7**. The compound **8** is formed as a mixture of *cis,trans*-isomers from **1** and fluorinating agents like SbF<sub>3</sub> and AgF<sub>2</sub>. The space group and lattice parameters of **8**, as well as the i.r.-, mass-, <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- and <sup>31</sup>P-n.m.r. spectra of the compounds are reported.

Die cyclischen Phosphornitrilsulfanurhalogenide konnten bisher nur in so kleinen Ausbeuten<sup>1–4)</sup> dargestellt werden, daß ein Studium der chemischen Eigenschaften im präparativen Maßstab nicht durchgeführt werden konnte. In einer Pyrolysereaktion der beiden Kirsanov-Produkte ClSO<sub>2</sub>NPCl<sub>3</sub> und SO<sub>2</sub>(NPCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>5)</sup> unter katalytischer Einwirkung von wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> gelang uns eine Steigerung der Ausbeute auf über 50%, die es ermöglichte, das Reaktionsverhalten des 3,3-Dichlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-*S,S*-bis(oxidchlorids) (**1**) gegenüber Aminen und Fluorierungsmitteln zu untersuchen.

Die Umsetzung von **1** mit Aminen im Molverhältnis 1:2 führt unter sukzessivem Ersatz eines Chloratoms am Phosphor durch Aminogruppen zu **2**–**7**. Auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **4** und **5** wird auf ein *cis,trans*-Isomerengemisch geschlossen. Reaktionen mit Silylaminen verlaufen bei höheren Temperaturen zu einem Substanzgemisch, bei dem ebenfalls Substitution am Schwefel auftritt. Die Phosphornitrilsulfanurchloride sind bei Raumtemperatur farblose, bis auf die NH<sub>2</sub>-substituierte

<sup>1)</sup> J. C. van de Grampel und A. Vos, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 246 (1963).

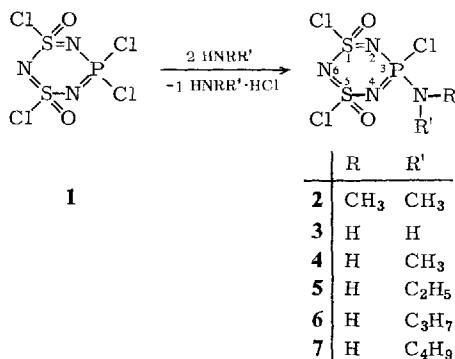
<sup>2)</sup> R. Clipsham, R. M. Hart und M. A. Whitehead, Inorg. Chem. **8**, 2431 (1969).

<sup>3)</sup> U. Klingebiel und O. Glemser, Z. Naturforsch. **27B**, 467 (1972).

<sup>4)</sup> H. H. Baalmann, H. P. Velvis und J. C. van de Grampel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 935 (1972).

<sup>5)</sup> A. V. Kirsanov, J. Allg. Chem. **22**, 1346 (1952) [C. A. **47**, 5836 a (1953)].

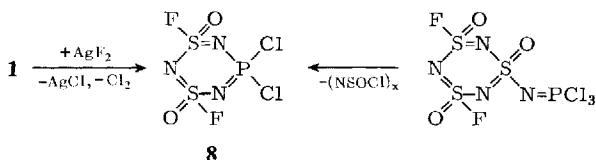
Verbindung ohne Zersetzung schmelzbare Festkörper, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert werden. Ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien wie  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  nimmt in der Reihenfolge 3–7 nach 2 zu.



Tab. 1 enthält Ausbeuten und Schmpp. der dargestellten Verbindungen.

Im Vergleich zu der leichten Substituierbarkeit der Chloratome am Phosphor durch Amine erfolgt die Fluorierung des Heterocyclus bevorzugt an den Schwefelatomen, so daß selbst unter Einwirkung starker Reagenzien im Überschuß, wie  $\text{AgF}_2$ , nur **8** in der *cis*- und *trans*-Form erhältlich ist (Verhältnis 4:1).

In geringeren Ausbeuten gelang uns die Darstellung von **8** in der thermischen Zersetzungreaktion des aus  $\text{PCl}_5$  und dem Monoamin des trimeren Sulfanurfluorids erhältlichen  $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{NPCl}_3$ .



Das Auftreten der Strukturisomeren ließ erwarten, daß außer der von *van de Grampel* und *Vos*<sup>6)</sup> geklärten *cis*-Struktur von **1** auch ein *trans*-Isomeres existiert, das wir NMR-spektroskopisch nachweisen konnten. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist *cis*- $(\text{NSOCl})_2\text{NPCl}_2$ <sup>6)</sup> rein erhältlich. Die Fluorierung der *cis*-Form mit  $\text{AgF}_2$  führt erwartungsgemäß zu reinem *cis*- $(\text{NSOF})_2\text{NPCl}_2$ . Eine genaue Deutung des Mechanismus dieser Substitutionsreaktion kann noch nicht gegeben werden, die präparativen Ergebnisse weisen jedoch auf eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion hin.

**8** ist bei Raumtemperatur ein Festkörper, der unzersetzt schmelzbar ist und in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysiert wird. In polaren Solventien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist **8** sehr gut löslich.

**8** kristallisiert monoklin in Form farbloser Prismen in der Raumgruppe  $P2_{1/C}\text{-}C_2^5$  mit  $a = 7.86 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.79 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.32 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.8^\circ$ . Die Zahl der Formeleinheiten beträgt  $Z = 4$ . Die röntgenographische Dichte wurde mit  $d_{\text{räntg.}} = 2.12 \text{ g/cm}^3$  ermittelt.

<sup>6)</sup> J. C. van de Grampel und A. Vos, Acta Crystallogr. B **25**, 651 (1969).

Tab. 1. Ausbeuten und Schmp. der dargestellten Verbindungen **2–8**

Verbindung		% Ausb.	Schmp. °C
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>2</b>	64	56
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNH <sub>2</sub>	<b>3</b>	68	>140 Zers.
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNHCH <sub>3</sub>	<b>4</b>	61	106–108 <sup>a)</sup>
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>5</b>	56	102–104 <sup>a)</sup>
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<b>6</b>	54	93–95 <sup>a)</sup>
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<b>7</b>	51	91–93 <sup>a)</sup>
(NSOF) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub>	<b>8</b>	84	56.5 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> *cis,trans*-Isomerengemisch.<sup>b)</sup> *cis*-Isomeres.

In den IR-Spektren der Aminoverbindungen beobachtet man im Bereich 1330 bis 1140 cm<sup>-1</sup> die intensivsten Absorptionen, die den Valenzschwingungen  $\nu_{as}, \nu_s(S=O)$  und  $\nu_{as}, \nu_s(P=N)$  zuzuordnen sind. Auf Grund ihrer Kontur sollten die Banden um 1200 cm<sup>-1</sup> den beiden P=N-Absorptionen, die Banden um 1300 cm<sup>-1</sup>  $\nu_{as}(S=O)$  angehören. Erwartungsgemäß treten die  $\nu_{as}$  (S=N) im Bereich von 1100 und die  $\nu_s(S=N)$  bei 800 cm<sup>-1</sup> auf. Die charakteristischen IR-Absorptionen der teilfluoruierten Verbindung (NSOF)<sub>2</sub>NPCl<sub>2</sub> liegen bei wenig höheren Wellenzahlen als die des chlorierten Produktes<sup>1, 2, 4)</sup>. Die Valenzschwingungen werden wie folgt zugeordnet:  $\nu_{as}(S=O)$  1375,  $\nu_{as}(P=N)$  1215,  $\nu_{as}(S=N)$  1170,  $\nu_s(S=O)$  1070,  $\nu_s(P=N)$  1020,  $\nu_s(S=N)$  885 cm<sup>-1</sup>.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter  $\delta^{31}P$ ,  $\delta^{19}F$ ,  $\delta^1H$ ,  $J_{PF}$  und  $J_{HP}$  sind in Tab. 2 aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Methylprotonen in **2** als Dublett und die Methylenprotonen in **4** als Dublett von Doublets. Die Methylenprotonen in **5** treten als Quartett von Doublets auf, in **6** und **7** als Triplets von Doublets. Eine Kopplung der Methylprotonen in **5** mit dem Phosphor über vier Bindungen ist nicht mehr nachzuweisen.

Nur im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung **8** lassen sich die beiden Isomeren erkennen. Die Kopplungskonstanten  $J_{HP}$  liegen zwischen 14 und 18 Hz.

In **8** zeigt das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum für die *cis*-Verbindung eine chemische Verschiebung von  $\delta^{19}F = -73.2$  ppm mit einer Kopplungskonstanten  $J_{PF} = 1.5$  Hz, für die *trans*-Verbindung  $\delta^{19}F = -74.3$  ppm mit  $J_{PF} = 2.0$  Hz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für apparative und finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in N<sub>2</sub>-Atmosphäre ausgeführt. Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 125 aufgenommen. Für die Massenspektren stand ein Atlas CH-4-Gerät, für die <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Messungen ein Varian A 56–60 Spektrometer zur Verfügung (als externer Standard diente TMS und CFCl<sub>3</sub>). Die <sup>31</sup>P-NMR-Messungen wurden an einem Bruker-HX-8-Kerninduktionsspektrometer vorgenommen (externer Standard 85 proz. Phosphorsäure).

**3,3-Dichlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-*S,S*-bis(oxidchlorid) (**1**)<sup>1, 2, 4, 6)</sup>: In einem 1-Liter-Zweihalskolben mit Innenthermometer und aufgesetzter Destillationsapparatur werden 0.1 mol ClSO<sub>2</sub>NPCl<sub>3</sub> und 0.1 mol SO<sub>2</sub>(NPCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>5)</sup> bei 180–200°C Innentemp. unter**

Tab. 2. Chemische Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$ ,  $\delta^1\text{H}^{\text{a)}$ ,  $\delta^{19}\text{F}$  und Kopplungskonstanten<sup>b)</sup>  $^3J_{\text{PH}}$  sowie  $J_{\text{PF}}$  der dargestellten Verbindungen<sup>c)</sup>

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}[\text{ppm}]$	$\delta^1\text{H}[\text{ppm}]$	$\delta^{19}\text{F}[\text{ppm}]$	$^3J_{\text{PH}}[\text{Hz}]$	$J_{\text{PF}}[\text{Hz}]$
<i>cis</i> -(NSOCl) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> <sup>1,2,3,6)</sup> <i>cis</i> - <b>1</b>	-28.4				
<i>trans</i> -(NSOCl) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> <i>trans</i> - <b>1</b>	-26.6				
(NSOCl) <sub>2</sub> NPCl(NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>2</b>	-20.8	-3.21		16.1	
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNH <sub>2</sub> <b>3</b>	-2.1	-5.50		16.0	
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNHCH <sub>3</sub> <b>4</b>	-13.9	-3.15, -3.05 <sup>d)</sup>		17.6	
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNH <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <b>5</b>	-11.2	-1.27, -1.28 (CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> -3.20, -3.21 (CH <sub>2</sub> )		15.0	
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <b>6</b>	-11.1	-1.23 (CH <sub>3</sub> ), -3.35 ( $\alpha$ CH <sub>2</sub> ) -1.9 ( $\beta$ CH <sub>2</sub> )		14.1	
(NSOCl) <sub>2</sub> NPClNH <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <b>7</b>	-9.0	-1.20 (CH <sub>3</sub> ), -3.40 ( $\alpha$ CH <sub>2</sub> ) -(1.83 - 1.70) ( $\beta,\gamma$ CH <sub>2</sub> )		14.0	
<i>cis</i> -(NSOF) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> <i>cis</i> - <b>8</b>	+30.5			-73.2	
<i>trans</i> -(NSOF) <sub>2</sub> NPCl <sub>2</sub> <i>trans</i> - <b>8</b>	+30.4			-74.3	

<sup>a)</sup>  $\delta^1\text{H}(\text{NH})$  ist infolge starker Linienverbreiterung nicht zu bestimmen.<sup>b)</sup> In  $^4-7^1\text{J}_{\text{HH}} \approx 7$  Hz.<sup>c)</sup> Protonenspektren, gesättigte Lösungen in CCl<sub>4</sub>; Phosphor- und Fluorspektren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.<sup>d)</sup> *cis*,*trans*-Isomere.

katalytischer Einwirkung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  und kräftigem Rühren thermisch zersetzt. Nach Beginn der  $\text{POCl}_3$ -Abspaltung wird die Temp. im Reaktionsgefäß auf  $170^\circ\text{C}$  gesenkt. Nach ca. 2 h ist die Reaktion beendet, und das restliche  $\text{POCl}_3$  wird i. Wasserstrahlvak. abgezogen. Das zurückbleibende Pyrolyseprodukt wird durch Umkristallisieren aus wenig  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder durch Vakuumsublimation bei  $50^\circ\text{C}/0.01$  Torr gereinigt. Die Ausbeuten betragen 50–60 %. Die Mol.-Masse-Bestimmung erfolgte massenspektrometrisch. Der gefundene Schmp. von  $96.5^\circ\text{C}$  stimmt mit dem in der Lit.<sup>1)</sup> angegebenen überein.

MS:  $m/e$  97 NSOCl, 101  $\text{PCl}_2$ , 128 PNSOCl, 162 (NSCl)<sub>2</sub>, 274 NSONSOCINPCl<sub>2</sub>, 293 NSCINSOCINPCl<sub>2</sub>, 309 M<sup>+</sup>.

**3-Amino-3-chlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchloride) (2–5):** In einem 1-Liter-Zweihalskolben mit Trockeneiskühler und Gaseinleitungsrohr werden zu 0.025 mol **1** in 500 ml Diäthyläther bei  $-70^\circ\text{C}$  unter Röhren 0.5 mol HNRR' einkondensiert. Anschließend wird die Lösung langsam auf Raumtemp. gebracht und 24 h bei dieser Temp. gehalten. Das entstandene Hydrochlorid wird mittels einer  $\text{N}_2$ -Filtrationsapparatur abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Das entstandene Aminoderivat wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus  $\text{CCl}_4$  oder durch Vakuumsublimation gereinigt. Man erhält farblose Kristalle von einheitlichem Schmp. (Tab. 1).

**3-Chlor-3-(dimethylamino)-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid) (2):** MS:  $m/e$  44 N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 46 NS, 66 PCl, 80 NPCl, 83 SOCl, 101  $\text{PCl}_2$ , 128 PNSOCl, 163 PCINSCl, 225 (NSOCl)<sub>2</sub>P, 240 (NSOCl)<sub>2</sub>NPH, 283 (NSOCl)<sub>2</sub>NPN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 318 M<sup>+</sup>. — IR: 2990 sw, 2915 sw, 2860 sw, 2015 sw, 1985 sw, 1473 sw, 1451 m, 1319 s, 1180 s, 1130 s, 1060 s, 1030 s, 1005 s, 855 s, 750 m, 709 s, 645 s, 588 s, 543 sw, 532 s, 503 s, 457 m, 429 m, 409 s, 380 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}_2$  (319.5) Ber. C 7.52 H 1.90 Cl 33.30 N 17.53 P 9.69 S 20.07  
Gef. C 7.62 H 1.85 Cl 33.33 N 17.32 P 9.63 S 19.87

**3-Amino-3-chlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid) (3):** MS:  $m/e$  225 (NSOCl)<sub>2</sub>P, 255 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNH<sub>2</sub>, 290 M<sup>+</sup>, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 3409 s, 3310 s, 1532 m, 1322 s, 1298 s, 1148 s, 1034 sw, 1024 sw, 940 m, 900 s, 818 m, 710 s, 652 s, 540 s, 522 s, 514 sw, 432 s, 402 s  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{H}_2\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}_2$  (291.7) Ber. H 0.69 Cl 36.51 N 19.19 P 10.63 S 21.95  
Gef. H 0.76 Cl 36.55 N 19.09 P 10.53 S 21.85

**3-Chlor-3-(methylamino)-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid) (4):** MS:  $m/e$  240 (NSOCl)<sub>2</sub>NPH, 269 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHCH<sub>3</sub>, 304 M<sup>+</sup>, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 3360 s, 2944 m, 2840 sw, 2002 sw, 1946 sw, 1835 sw, 1388 m, 1325 s, 1300 s, 1180 s, 1115 s, 1023 s, 914 sw, 834 m, 815 m, 713 s, 657 s, 604 sw, 570 s, 542 s, 525 s, 431 sw, 400 sw, 378 sw  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{CH}_4\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}_2$  (305.5) Ber. C 18.33 H 1.31 Cl 34.83 N 18.33 P 10.14 S 20.99  
Gef. C 18.27 H 1.29 Cl 34.76 N 18.27 P 10.07 S 20.88

**3-(Äthylamino)-3-chlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid) (5):** MS:  $m/e$  283 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 303 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHCH<sub>2</sub>, 318 M<sup>+</sup>, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 3365 s, 3333 s, 2980 m, 2950 sw, 2930 sw, 2840 sw, 2810 sw, 2000 sw, 1943 sw, 1860 sw, 1735 sw, 1400 s, 1380 sw, 1325 s, 1305 s, 1290 sw, 1175 s, 1115 s, 1095 sw, 1070 sw, 1025 s, 895 sw, 830 s, 788 sw, 710 s, 654 s, 524 s, 432 sw, 400 sw, 364 sw, 350 sw  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{PS}_2$  (319.5) Ber. C 7.52 H 1.90 Cl 33.30 N 17.53 P 9.69 S 20.07  
Gef. C 7.55 H 1.92 Cl 33.32 N 17.45 P 9.77 S 19.94

**3-Chlor-3-(propylamino)- bzw. 3-(Butylamino)-3-chlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid) (6 bzw. 7):** In einem 500-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rück-

flußkübler mit aufgesetztem Trockenrohr werden zu 0.025 mol **1** in 300 ml Diäthyläther unter Röhren und Eisbadkühlung langsam 0.5 mol H<sub>2</sub>NR [R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (für **6**) bzw. R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (für **7**)] in 50 ml Diäthyläther getropft. Anschließend bringt man auf 40°C Ölbadtemp. und läßt weitere 2 h röhren. Dann filtriert man das entstandene Hydrochlorid in einer N<sub>2</sub>-Filtrationsapparatur ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand besteht aus einem gelbbraunen Material, aus dem das Produkt durch mehrfaches Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> bzw. durch Vakuumsublimation mit einheitlichen Schmp. in farblosen Kristallen isoliert werden kann (Tab. 1).

*3-Chlor-3-(propylamino)-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid)* (6):

MS: m/e 268 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHCH<sub>2</sub>, 274 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCI, 297 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 303 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHCH<sub>2</sub>, 317 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 332 M<sup>+</sup>, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 3340 s, 2978 m, 2940 m, 2880 sw, 1945 sw, 1846 sw, 1735 sw, 1472 m, 1458 sw, 1415 m, 1324 s, 1288 s, 1240 sw, 1170 s, 1120 s, 1090 s, 1023 s, 956 sw, 895 sw, 826 s, 747 sw, 714 s, 668 sw, 656 s, 562 s, 535 s, 465 sw, 432 m, 375 sw, 366 sw, 350 m cm<sup>-1</sup>.

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (333.5) Ber. C 10.80 H 2.40 Cl 31.90 N 16.79 P 9.29 S 19.23

Gef. C 10.80 H 2.47 Cl 31.89 N 16.84 P 9.19 S 19.21

*3-(Butylamino)-3-chlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidchlorid)* (7):

MS: m/e 267 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHCH<sub>2</sub>, 303 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHCH<sub>2</sub>, 311 (NSOCl)<sub>2</sub>NPNHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 317 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 331 (NSOCl)<sub>2</sub>NPCINHC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 346 M<sup>+</sup>, sowie weitere Bruchstücke. — IR: 3350 s, 2960 m, 2930 sw, 2000 sw, 1945 sw, 1845 sw, 1730 sw, 1468 sw, 1412 m, 1386 sw, 1320 s, 1300 s, 1183 s, 1122 s, 1020 s, 968 sw, 822 m, 790 sw, 711 s, 657 s, 563 s, 530 s, 470 sw, 427 sw, 398 m, 370 sw, 347 sw cm<sup>-1</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (347.5) Ber. C 13.82 H 2.88 Cl 30.62 N 16.11 P 8.91 S 18.45

Gef. C 13.96 H 2.93 Cl 30.54 N 16.07 P 8.98 S 18.36

*3,3-Dichlor-1,5,2,4,6,3-dithiatriazaphosphor(V)in-S,S-bis(oxidfluorid)* (8): Wird **1** mit SbF<sub>3</sub> im Molverhältnis 1:1 oder 1:2 versetzt und bei 85°C Ölbadtemp. 24 h im schwachen Vak. gerührt, so findet eine Teillfluorierung des heteroatomigen Ringes statt. (Das gleiche Resultat ist mit AgF<sub>2</sub> als Fluorierungsmittel in siedendem CCl<sub>4</sub> zu erzielen.) Nach Abziehen des fluorierten Produktes bei 0.02 Torr in eine Falle und anschließender fraktionierter Destillation ist mit über 80proz. Ausb. die Verbindung **8** erhältlich. Durch mehrfaches Umsäubern aus n-Heptan gelang es, das in langen, farblosen Nadeln kristallisierende *cis*-Produkt rein zu isolieren (s. Tab. 1).

Weitere teillfluorierte, sowie die vollfluorisierte Verbindung, die als Nebenprodukte entstehen und massenspektroskopisch nachgewiesen werden konnten, konnten noch nicht getrennt werden.

Eine weitere Darstellung von **8** besteht in der thermischen Zersetzung von N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>NPCI<sub>3</sub>: 0.02 mol N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>NPCI<sub>3</sub> werden in einem 50-ml-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkübler bei 3–5 Torr und ca. 160°C unter Röhren pyrolysiert. Nach 3 h ist die Reaktion beendet. Aus der zurückbleibenden braunen Substanz wird **8** i. Ölpumpenvak. bei 40°C in eine Falle abgezogen und anschließend fraktioniert destilliert. Die Ausb. an **8** beträgt bei dieser Synthese 20%.

MS: m/e 66 PCl, 67 SOF, 80 NPCl, 101 PCl<sub>2</sub>, 242 (NSOF)<sub>2</sub>NPCI, 258 NSONSOFNPCI<sub>2</sub>, 261 NSFNSOZNPCI<sub>2</sub>, 277 M<sup>+</sup>. — IR: 1375 s, 1285 s, 1215 s, 1170 s, 1070 m, 1020 m, 885 s, 770 s, 668 m, 628 s, 540 s cm<sup>-1</sup>.

F<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>PS<sub>2</sub> (278.0) Ber. Cl 25.50 F 13.67 N 15.11 P 11.14 S 23.06

Gef. Cl 25.61 F 13.60 N 15.02 P 11.08 S 22.99