Reaktion von Amidopentafluorcyclotriphosphazen und Amidotrioxyfluorcyclotrithiazen mit Oxalylchlorid

Reaction of Amidopentafluorocyclotriphosphazene and Amidotrioxydifluorocyclotrithiazene with Oxalylic-dichloride

H. THAMM, T. P. LIN, O. GLEMSER und E. NIECKE

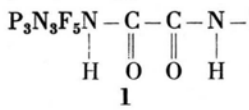
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1431 [1972]; eingegangen am 18. September 1972

Amidopentafluorocyclotriphosphazene, amidotrioxydifluorocyclotrithiazene, oxalylic dichloride

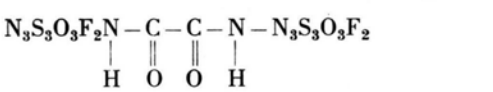
Amidopentafluorcyclotriphosphazen, $P_3N_3F_5NH_2$ [1], erhältlich durch Ammonolyse des $P_3N_3F_6$ [2], reagiert mit Oxalsäuredichlorid, gemäß

$$2\,P_3N_3F_5NH_2 + (COCl)_2 \rightarrow$$



1

Analog reagiert auch das Amidotrioxydifluorcyclotrithiazen [3] mit dem Säuredichlorid unter Bildung von



2

Auf Grund der α,β-Konfiguration des Amidotrioxydifluorcyclotrithiazen entsteht hierbei ein Isomerengemisch.

Die Verbindungen **1** und **2** sind farblose Festkörper, deren Zusammensetzungen durch die Elementaranalyse und die Aufnahme der Massenspektren bewiesen sind.

Im IR-Spektrum beobachtet man im Bereich von 1728 – 1730 cm^{-1} die starken ν_{CO}-Schwingungen, weiterhin bei 1268 cm^{-1} die besonders intensiven Absorptionen der asymmetrischen (PNP)-Ringvalenzschwingungen von **1**, bzw. zwischen 1300 und 1370 cm^{-1} die ν_{SO}- und bei 1090 cm^{-1} die charakteristischen asymmetrischen (NSN)-Ringvalenzschwingungen von **2**. Die ^{19}F-NMR-Spektren sind auf Grund der komplizierten Kopplungsverhältnisse von **1**, bzw. dem Vorliegen von *cis-trans*-Isomerie bei **2** von komplexer Struktur. Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Daten für δ^1H, $\delta^{19}F$ und J_{PF} bzw. J_{FF} sind in der folgenden Tab. I zusammengefaßt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. O. GLEMSER, Anorgan.-Chem. Institut d. Universität, *D-3400 Göttingen*, Hospitalstr. 8–9.

[1] H. W. ROESKY u. E. NIECKE, Chem. Comm. **1969**, 282.

Arbeitsvorschrift

Als Reaktionsgefäß dient ein 100 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und aufgesetztem Rückflußkühler.

0,1 Mol der entsprechenden Amide werden unter Rühren mit einem Magnetrührer auf ca. 60 °C erwärmt. Dann tropft man langsam 0,1 Mol Oxalsäuredichlorid hinzu und erwärmt die gesamte Reaktionsmischung bis die HCl-Entwicklung aufhört. Anschließend zieht man im Vakuum das überschüssige Säuredichlorid ab und reinigt den verbleibenden Festkörper durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel Diäthyläther.

Ausbeute: 15,0 g = 49% **1**, 6,7 g = 50% **2**.
Festpunkte: **1** 169,5 °C, **2** 218,0 °C.

Tab. I. Chemische Verschiebungen δ^1H und $\delta^{19}F$ sind bezogen auf TMS bzw. $CFCl_3$ als externen Standard.

Verbindung	δ^1H (NH) (ppm)	$\delta^{19}F$ (PF_2) (ppm)	$\delta^{19}F$ (PFX) (ppm)	$\delta^{19}F$ (SF) (ppm)	
1	– 11,1	71,2	65,9		
2	– 9,38	–	–	*cis*	– 74,2
				(*trans*)	– 72,3 $\delta(SF_A)$
					– 74,9 $\delta(SF_B)$

Verbindung	$J_{PF}(PF_2)$ (Hz)	J_{PF}(PFX) (Hz)	J_{FF} (Hz)
1	925	890	–
2	–	–	22

Tab. II. Analysenergebnisse der Verbindungen **1** und **2**.

Verbindung		**1**	**2**
Analysen in Prozent			
C	Ber.	4,39	4,50
	Gef.	4,30	4,50
H	Ber.	0,37	0,37
	Gef.	0,30	0,40
F	Ber.	34,6	14,0
	Gef.	34,4	14,6
N	Ber.	22,0	21,0
	Gef.	22,4	20,8
P	Ber.	33,6	–
	Gef.	33,1	–
S	Ber.	–	36,0
	Gef.	–	35,6

[2] F. SEEL u. L. RICHL, Z. anorg. allgem. Chem. **282**, 293 [1955].

[3] T. P. LIN, H. WAGNER u. O. GLEMSER, im Druck.