

## Thermolyse von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-halogeniden

Von W. HAUBOLD, E. FLUCK und M. BECKE-GOEHRING

**Inhaltsübersicht.** Bei der Thermolyse von Verbindungen des Typs  $R_2PCl=N-SO_2X$  ( $R = Cl, CH_3, C_6H_5$ ;  $X = F, Cl$ ) werden die Verbindungen  $R_2P(O)Cl$  und  $[NS(O)X]_n$  gebildet. Bei der Pyrolyse längerkettiger Titelverbindungen entstehen u. a. die cyclischen Verbindungen **III** und **IX**. **IX** ist auch eines der Zersetzungsprodukte eines Sulfamidderivates (**XXI**). Schließlich wurde das thermische Verhalten kohlenstoffhaltiger Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloride untersucht.

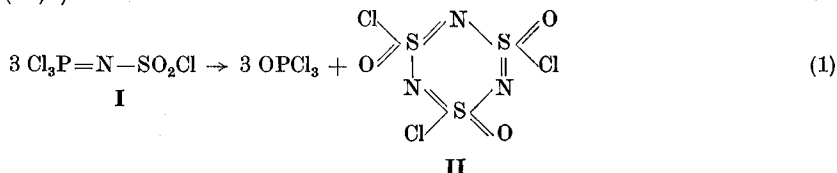
### Thermolysis of Phosphorus(V) Sulfur(VI) Nitride Halides

**Abstract.** Thermolysis of compounds of the type  $R_2PCl=N-SO_2X$  ( $R = Cl, CH_3, C_6H_5$ ;  $X = F, Cl$ ) results in the formation of the compounds  $R_2P(O)Cl$  and  $[NS(O)X]_n$ . Pyrolysis of the title compounds with longer chains yields, among others, the cyclic compounds **III** and **IX**. **IX** is also one of the decomposition products of a sulfamide derivative (**XXI**). Finally the thermal behaviour of carbon containing phosphorus(V) sulfur(VI) nitride chlorides has been investigated.

Wir haben kürzlich über die Synthese und die  $^{31}P$ -NMR-Spektren von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden berichtet<sup>1)</sup>. Eine der interessantesten Reaktionen dieser Verbindungen besteht in ihrer thermischen Zersetzung, die hier im einzelnen beschrieben werden soll.

### A. Einleitung

Bei dem Versuch, das aus Amidosulfonsäure und Phosphorpentachlorid gewonnene Trichlorphosphazosulfurylchlorid (**I**) zu destillieren, erhielt KIRSANOV neben Phosphoroxytrichlorid nach Gl. (1) gebildetes Sulfanurchlorid (**II**)<sup>2)</sup>:

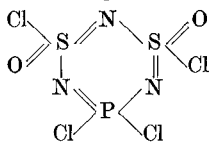


<sup>1)</sup> W. HAUBOLD u. E. FLUCK, Z. Naturforsch. **27 b**, 367 (1972).

<sup>2)</sup> A. V. KIRSANOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.) **1950**, 426; C. A. **45**, 1503a (1951); Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **22**, 81 (1952); C. A. **46**, 6984b (1952).

Sulfanurchlorid entsteht bei dieser Reaktion in einer  $\alpha$ -Form (Fp. 144 bis 145°C) und einer  $\beta$ -Form (Fp. 46–47°C)<sup>2)3)</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse des  $\alpha$ -[NS(O)Cl]<sub>3</sub> ergab für die cyclische Molekel eine Sesselform, wobei sich alle Cl-Atome in axialer Position befinden<sup>4)</sup>. Auf Grund weiterer physikalischer Daten und der chemischen Reaktionsweise scheint KIRSANOVs Annahme<sup>2)</sup> einer cis-trans-Isomerie nicht haltbar<sup>3)5)</sup>, obwohl für die entsprechende Fluorverbindung [NS(O)F]<sub>3</sub> cis-trans-Isomere getrennt und nachgewiesen wurden<sup>6)</sup>.

VAN DE GRAMPSEL hat die in Gl.(1) beschriebene Zersetzung von Cl<sub>3</sub>P=N–SO<sub>2</sub>Cl (**I**) unter UV-Bestrahlung wiederholt und dabei in geringer Ausbeute die ein Phosphoratom im Ring enthaltende Verbindung **III** isoliert, die bei 95–96°C schmilzt<sup>7)</sup>. Die Strukturanalyse von **III** ergab für diese Verbindung ebenfalls eine sesselförmige Anordnung der Ringatome<sup>8)</sup>.



**III**

Trichlorphosphazo-alkyl- und -arylsulfonylverbindungen, Cl<sub>3</sub>P=N–SO<sub>2</sub>R, sind in großer Zahl beschrieben worden. Die Alkylverbindungen lassen sich unzersetzt destillieren<sup>9)</sup>; für die Arylverbindungen finden sich außer Schmelzpunktsangaben keine besonderen Hinweise auf ihr thermisches Verhalten<sup>10)</sup>. Dagegen ist von den Sulfamidderivaten bekannt, daß sie sich bei der Destillation u. U. sogar sehr stürmisch zersetzen können<sup>11)</sup>. Der Verlauf der Thermolyse ist jedoch nicht untersucht worden.

### B. Thermische Zersetzung von R<sub>2</sub>PCl = N–SO<sub>2</sub>X (R = Cl, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = F, Cl)

Neben der Pyrolyse des Grundkörpers Cl<sub>3</sub>P=N–SO<sub>2</sub>Cl (**I**) wurde von uns zunächst die der Verbindungen Cl<sub>3</sub>P=N–SO<sub>2</sub>F (**IV**), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCl=

<sup>3)</sup> A. VANDI, T. MOELLER u. T. L. BROWN, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 899 (1963).

<sup>4)</sup> A. C. HAZELL, G. A. WIEGERS u. A. Vos, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 186 (1966).

<sup>5)</sup> T. MOELLER u. A. OUCHI, J. inorg. nuclear Chem. **28**, 2147 (1966).

<sup>6)</sup> F. SEEL u. G. SIMON, Z. Naturforsch. **19b**, 354 (1964).

<sup>7)</sup> J. C. VAN DE GRAMPSEL u. A. Vos, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 246 (1963).

<sup>8)</sup> J. C. VAN DE GRAMPSEL u. A. Vos, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 651 (1969).

<sup>9)</sup> A. V. KIRSANOV u. N. L. EGOROVA, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **25**, 187 (1955); C. A. **50**, 1647 (1956).

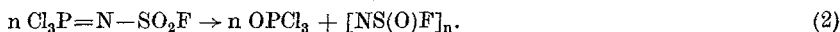
<sup>10)</sup> E. FLUCK u. W. HAUBOLD, Organic Phosphorus Compounds, herausgeg. v.

G. M. KOSOLAPOFF u. L. MAIER, Kap. 18, Wiley, New York 1973.

<sup>11)</sup> A. VANDI u. T. MOELLER, Inorganic Syntheses, Vol. 8, p. 118, McGraw-Hill, New York, 1966.

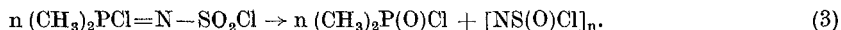
$N-SO_2Cl$  (V),  $(C_6H_5)_2PCl=N-SO_2Cl$  (VI) und  $(C_6H_5)_2PCl=N-SO_2F$  (VII) untersucht. Die Zersetzung dieser Stoffe beginnt in einem Temperaturbereich von  $130-150^\circ C$  und bei einem Druck zwischen 4 und 10 Torr (genaue Angaben zur Apparatur und zu physikalischen Bedingungen s. Experimenteller Teil).

$Cl_3P=N-SO_2F$  (IV) spaltet unter den obigen Bedingungen  $OPCl_3$  ab, wobei gleichzeitig ein kleiner Teil der Ausgangsverbindung IV in die Vorlage überdestilliert, während der größte Teil des schwefelhaltigen Fragments  $[NS(O)F]$  als polymerer, nicht destillierbarer Rückstand im Pyrolysegefäß verbleibt<sup>12)</sup>. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der flüchtigen Bestandteile konnten neben dem von  $OPCl_3$  herrührenden Signal keine weiteren Resonanzsignale festgestellt werden, die etwa den Phosphorylchloridfluoriden  $OPCl_2F$  und  $OPClF_2$  zuzuordnen wären. Die thermische Zersetzung von IV kann danach durch die Gl. (2) beschrieben werden:



#### IV

Aus der thermischen Zersetzung des Dimethylchlorphosphazosulfurylchlorids (V) wurden 70% des nach Gl. (3) zu erwartenden Dimethylphosphorylchlorids,  $(CH_3)_2P(O)Cl$ , isoliert:



#### V

Destillierbare oder sublimierbare Schwefelverbindungen waren nicht nachzuweisen.

Diphenylchlorphosphazo-sulfurylchlorid (VI) neigt bei der thermischen Belastung so rasch zur Polymerisation, daß nur noch 5 Molprozent Diphenylphosphorylchlorid,  $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ , abdestillieren. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum des Destillats treten zwei sehr breite Signale entsprechend den chemischen Verschiebungen  $\delta_P = -42$  und  $-36$  ppm<sup>13)</sup> auf.

Diphenylchlorphosphazo-sulfurylfluorid (VII) liefert bei der Pyrolyse schließlich neben einem nicht näher untersuchten Rückstand eine geringe Menge Diphenylphosphorylfluorid,  $(C_6H_5)_2P(O)F$ .

Alle Verbindungen des Typs  $R_2PCl=N-SO_2X$  ( $R = Cl, CH_3, C_6H_5$ ;  $X = F, Cl$ ) zersetzen sich demnach analog dem durch Gl. (1) beschriebenen Zerfall des Grundkörpers in  $R_2P(O)Cl$  und  $[NS(O)X]_n$ . Während bei der thermischen Zersetzung von I bis zu 30% des eingesetzten Schwefels als  $[NS(O)Cl]_3$  isoliert werden können, treten in allen anderen Fällen nicht näher untersuchte polymere Stoffe auf. Daß bei der Zersetzung von VII

<sup>12)</sup> Siehe auch S. PANTEL, Dissertation Univ. Heidelberg, 1968.

<sup>13)</sup> Alle in dieser Arbeit angegebenen chemischen Verschiebungen  $\delta_{31P}$  beziehen sich auf 85proz. wäßr. Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

als flüchtige Komponente  $(C_6H_5)_2P(O)F$  und nicht  $(C_6H_5)_2P(O)Cl$  auftritt, scheint auf einem nachträglichen  $Cl/F$ -Austausch und der größeren Flüchtigkeit der Fluorverbindung gegenüber der Chlorverbindung zu beruhen.

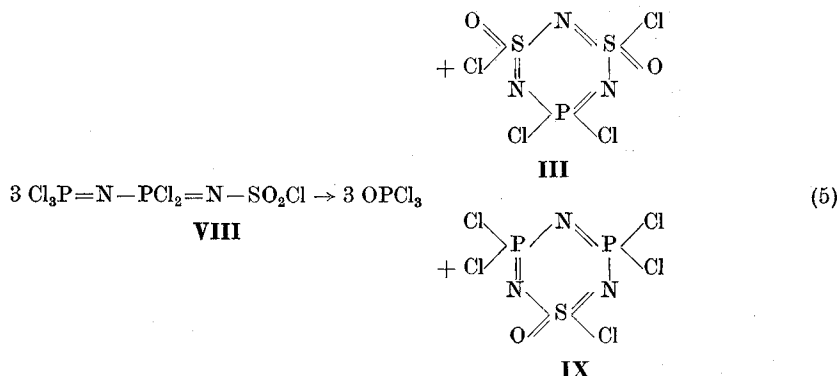
Eine nach Gl. (4) denkbare Zerfallsreaktion der hier behandelten Verbindungen in Phosphornitrile und Sulfurylhalogenide wird nicht beobachtet:



### C. Thermische Zersetzung längerkettiger Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloride

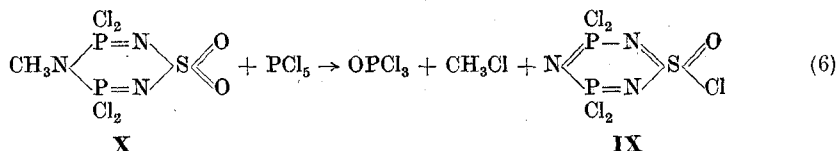
Während der Ersatz von Chloratomen im Trichlorphosphazo-sulfurylchlorid (I) durch andere Substituenten keinen andersartigen Zerfallsablauf zur Folge hat, beobachtet man bei der Pyrolyse von Verbindungen, die sich von I durch eine um das Glied  $-N=PCl_2$ -verlängerte Kette unterscheiden, wie dies z. B. bei der Verbindung  $Cl_3P=N-PCl_2=N-SO_2Cl$  (VIII) der Fall ist, einen vom Typ der Gl. (1) abweichenden Reaktionsverlauf.

Beim Erhitzen von VIII werden bei Temperaturen  $>120^\circ C$  0,7–0,9 Mol  $OPCl_3$  pro Mol VIII abgespalten. Gleichzeitig destilliert ein Substanzgemisch über, dessen  $^{31}P$ -NMR-Spektrum Signale ungefähr gleicher Intensitäten mit den Verschiebungen  $\delta_P = -27$  und  $-26$  ppm sowie Signale geringerer Intensitäten mit den Verschiebungen  $\delta_P = -30$ ,  $-20$ ,  $-14$  und  $+8$  ppm aufweist. Die Resonanzlinie mit der Verschiebung  $\delta_P = -27$  ppm rührt von der langsam aus dem zunächst flüssigen Gemisch auskristallisierenden, cyclischen Verbindung  $[NPCl_2][NS(O)Cl]_2$  (III) her, während die Resonanzlinie mit der Verschiebung  $\delta_P = -26$  ppm von der ebenfalls cyclischen Verbindung  $[NPCl_2]_2[NS(O)Cl]$  (IX) verursacht wird. Diese Zuordnungen wurden durch Versetzen des Substanzgemisches mit den beiden Komponenten III und IX bestätigt. Bezogen auf die idealisierte Reaktionsgleichung (5) kann III in 20–35proz. Ausbeute gewonnen werden.

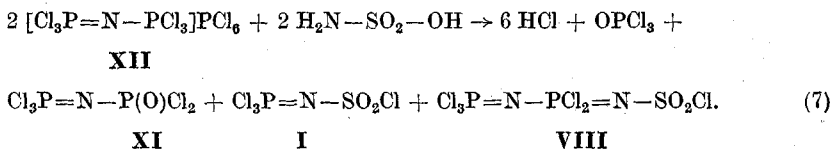


Das Signal mit der Verschiebung  $\delta_P = -20$  ppm rührt von  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (I) her, die  $\delta$ -Werte  $-14$  und  $+8$  ppm sind ähnlichen, längerkettigen Verbindungen zuzuordnen (vgl. hierzu<sup>14</sup>). Das Resonanzsignal mit der Verschiebung  $\delta_P = -30$  ppm wird vermutlich durch ein Phosphoratom verursacht, das Teil eines P-N-S-Ringsystems ist. Hierbei kann es sich, falls cis-trans-Isomerie auftritt, um das zweite Isomere von **III**, um andere Konformationen von **III** oder **IX** oder um eine Molekel mit mehr als sechs Atomen im Ring handeln.

**IX** entsteht auch bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf die Verbindung **X**, die schon das Ringskelett enthält<sup>14</sup>). Bei der Umsetzung nach Gl. (6) treten jedoch gleichzeitig Ringspaltungsreaktionen auf.



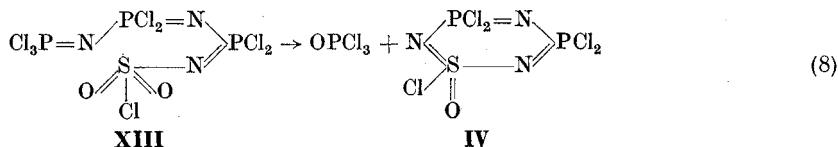
Die in der Literatur beschriebene Bildung von **III** aus Amidosulfonsäure und  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ <sup>15</sup>) ist nach den obigen Versuchen der thermischen Zersetzung von teilweise entstandenem  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**VIII**) zuzuschreiben. Bei der vorsichtigen Umsetzung von Amidosulfonsäure und  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$  (**XII**) in 1,2-Dichloräthan werden, wie das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigt, tatsächlich nur die linearen Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (**XI**),  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**I**) und  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**VIII**) neben  $\text{OPCl}_3$  gebildet. **VIII** entsteht dabei in etwas größerer Menge als **I**:



Bei der thermischen Zersetzung der gegenüber **I** um zwei  $-\text{N}=\text{PCl}_2$ -Gruppen verlängerten kettenförmigen Verbindung  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**XIII**) kann bei intramolekularer Abspaltung von  $\text{OPCl}_3$  nach Gl. (8) die cyclische Verbindung **IX** als einziges Reaktionsprodukt erwartet werden. Unterliegt die Verbindung **XIII** dagegen primär einem Zerfall in verschiedene Fragmente, die anschließend rekombinieren, so sollten **III** und **IX** nebeneinander gebildet werden, wobei der Anteil an **IX** gegenüber **III** im Vergleich zur Zerfallsreaktion (5) größer sein sollte. Der Versuch ergab, daß pro Mol **XIII** neben 0,7 Mol  $\text{OPCl}_3$  die Verbindungen

<sup>14</sup>) M. BECKE-GOEHRING, K. BAYER u. TH. MANN, Z. anorg. allg. Chem. **346**, 143 (1966).

<sup>15</sup>) R. CLIPSHAM, R. M. HART u. M. A. WHITEHEAD, Inorg. Chem. [Washington] **8**, 2431 (1969).



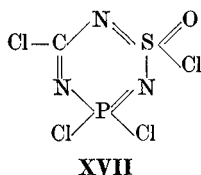
**III** und **IX** in etwa dem gleichen Verhältnis wie bei der Zersetzung von **VIII** entstehen. Der Gewichtsanteil des polymeren Rückstandes ist jedoch gegenüber dem destillierbaren Anteil stark vergrößert. Die Verwendung der phosphorreichereren Ausgangsverbindung resultiert also in einer Vergrößerung des polymeren Anteiles, führt aber nicht zu einer wesentlichen Erhöhung der Ausbeute von **IX** im Vergleich zu **III**.

Geht man umgekehrt von einem schwefelreicheren Ausgangsmaterial aus, indem ein Gemisch von **I** und **VIII** thermisch zersetzt wird, so entstehen nach Aussage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums **III** und **IX** wieder im gleichen Molverhältnis wie bei der Zersetzung von **VIII**.

Die thermische Zersetzung der Verbindung  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N})_2\text{PCl}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**XIV**) mit einer verzweigten Kette liefert schließlich neben  $\text{OPCl}_3$  und viel polymerem Rückstand nur noch sehr geringe Mengen von **III** und **IX**. **XIV** neigt offenbar bei thermischer Belastung noch leichter zur Vernetzung.

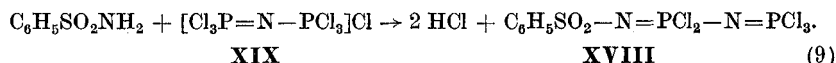
#### D. Thermische Zersetzung kohlenstoffhaltiger, kettenförmiger Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloride

Auch beim Erhitzen kettenförmiger Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloride, die eine  $-\text{N}=\text{CCl}-$ Gruppe als Kettenglied enthalten, wird eine  $\text{P}-\text{N}$ -Bindung gespalten.  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{CCl}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**XV**) und  $(\text{Cl}_3\text{P}=\text{N})_2\text{C}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (**XVI**) geben neben  $\text{OPCl}_3$  0,5–0,8 Mol  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  pro Mol Ausgangsverbindung ab. Eine intramolekulare Abspaltung von  $\text{OPCl}_3$  aus **XV** unter Ausbildung des Ringsystems **XVII** wurde nicht beobachtet.



Nur bei der thermischen Zersetzung des Derivates des Benzolsulfonsäure-amids  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (**XVIII**) wird die  $\text{S}-\text{N}$ -Bindung in geringem Umfang gespalten.

**XVIII** entsteht aus Benzolsulfonsäureamid und Hexachlorodiphosphazonium-chlorid (**XIX**), wenn der bei Zimmertemperatur gebildete Chlorwasserstoff mittels eines Stickstoffstroms sofort entfernt wird.

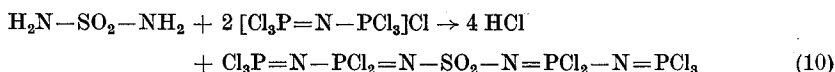


Die einzige, bei der thermischen Zersetzung von **XVIII** auftretende, isolierbare Verbindung war Benzolsulfonsäurechlorid,  $C_6H_5SO_2Cl$ .

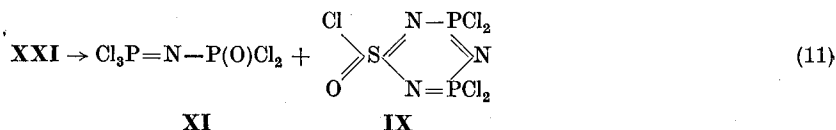
### E. Thermische Zersetzung von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitridchloriden mit einer $=N-SO_2-N=-$ -Mittelgruppe

Die relativ große Stabilität der  $S-N$ -Bindung gegenüber der  $P-N$ -Bindung tritt noch deutlicher zutage, wenn Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloride mit einer  $=N-SO_2-N=-$ -Mittelgruppe der Pyrolyse unterworfen werden. Bis(trichlorphosphazo)sulfon,  $Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3$  (**XX**), muß unter Normaldruck auf  $240^\circ C$ , im Vakuum auf über  $180^\circ C$  erhitzt werden, bis neben der Destillation auch eine Zersetzung der Verbindung eintritt. Mit der Bildung von  $OPCl_3$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $SCl_2$  und Schwefel<sup>16)</sup> geht eine Verharzung und Braunfärbung einher. Bei der Pyrolyse im Vakuum wird aus **XX** auch  $Cl_3P=N-SO_2Cl$  (**I**) abgespalten<sup>12)16)</sup>.

Die um zwei  $N=PCl_2$ -Gruppen längere Verbindung  $Cl_3P=N-PCl_2=N-SO_2-N=PCl_2-N=PCl_3$  (**XXI**), die bei der Reaktion zwischen Sulfamid und Hexachlorodiphosphazonium-chlorid (**XIX**) entsteht, wenn die gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **XVIII** (Gl. (9)) angewendet werden, zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur. Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der gealterten Verbindung treten neben den beiden Dubletts mit den Verschiebungen  $\delta_P = -5,0$  und  $+17,5$  ppm, die von **XXI** herühren, weitere Signale auf, die die Folge des Zerfalls der Kette sind. Wird **XXI** bei höherer Temperatur zersetzt, so destilliert ein Gemisch aus wenig  $Cl_3P=N-SO_2Cl$ ,  $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$  und  $[NPCl_2]_2[NS(O)Cl]$  (**IX**) ab. Der größte Teil der eingesetzten Verbindung verbleibt als viskoses Material im Pyrolysegefäß. Bildung und Zersetzung von **XXI** können danach durch die Gl. (10) und (11) beschrieben werden:



**XXI**



Den prinzipiell gleichen Verlauf wie ihn Gl.(10) und (11) beschreiben, beobachteten KLINGEBIEL und GLEMSE<sup>17)</sup> bei der Reaktion zwischen Hexachlorodiphosphazonium-hexachlorophosphat (**XII**) und Sulfamid. In diesem Fall entsteht neben der cyclischen Verbindung **IX** das flüchtigere  $OPCl_3$  anstelle von  $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ .

<sup>16)</sup> K. BAYER, Dissertation Univ. Heidelberg 1966.

<sup>17)</sup> U. KLINGEBIEL u. O. GLEMSE, Z. Naturforsch. **27 b**, 467 (1972).

Bringt man **XII** und Sulfamid unter den gleichen milden Bedingungen, wie sie für die Darstellung von **XVIII** und **XXI** angewendet werden, zur Umsetzung, lassen sich die erwarteten Verbindungen  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$  und die bislang unbekannte Verbindung  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nicht eindeutig nebeneinander nachweisen. Die Pyrolyse des Produktes ergibt, wie beschrieben<sup>17)</sup>, u. a. die cyclische Verbindung **IX** neben  $\text{OPCl}_3$ ,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$  und  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$ .

Alle Versuche, Verbindungen mit  $=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=-$ -Gruppen thermisch zu zersetzen, führten unter den gewählten Bedingungen zur teilweisen Bildung des Ringsystems **IX**, ohne daß gleichzeitig **III** entsteht.

## F. Verschiedenes

NANNELLI, FAILLI und MOELLER<sup>18)</sup> stellten bei der Reaktion zwischen Phosphor-pentachlorid und Imidodischwefelsäurediamid,  $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ , fest, daß S-N-Bindungen gespalten werden. Sie isolierte u. a.  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  und  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ . Ist das Wasserstoffatom am mittelständigen Stickstoffatom des Imidodischwefelsäurediamids durch eine Methylgruppe substituiert, wird bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  in einer KIRSANOV-Reaktion  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{NCH}_3-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$  (Fp. 103 bis 104°C) gebildet. Beide Reaktionen wurden nicht in diese Untersuchungen einbezogen. Ebenso wurde die thermische Zersetzung des Tetrachlorophosphoniumsalzes  $[\text{PCl}_4][\text{N}(\text{SO}_2\text{Cl})_2]$ <sup>19)</sup> nicht näher untersucht, die erst bei Temperaturen  $>200^\circ\text{C}$  eintritt und bei der neben wenig  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  nur eine geringe Menge destillierbarer Substanz entsteht. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der letzteren tritt lediglich ein Signal mit einer Verschiebung  $\delta_{\text{P}} = -87$  ppm auf, das  $[\text{PCl}_4]^+$ -Ionen anzeigt.

Tabelle 1

NMR-Daten der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen, soweit sie nicht in<sup>1)</sup> tabelliert sind

Verbindung	$\delta_{^{31}\text{P}}^{\text{a})}$ (ppm)	$\delta_{^{19}\text{F}}^{\text{b})}$ (ppm)	J (Hz)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	-42	- 3,3	$^1\text{J}$ 1020
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}=\text{N}-\text{SO}_2\text{F}$ (VII)	-38,5	-139,5	$^3\text{J}$ 1,3
$[\text{NPCl}_2][\text{NS}(\text{O})\text{Cl}]_2$ (III)	-27		
$[\text{NPCl}_2][\text{NS}(\text{O})\text{Cl}]$ (IX)	-26		
	-26,8 <sup>17)</sup>		
$\text{Cl}_3\text{P}_\text{A}=\text{N}-\text{P}_\text{B}\text{Cl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XVIII)	-6,8 ( $\text{P}_\text{A}$ )		$^2\text{J}$ 22
	+16,4 ( $\text{P}_\text{B}$ )		
$[\text{Cl}_3\text{P}_\text{A}=\text{N}-\text{P}_\text{B}\text{Cl}_2=\text{N}]_2\text{SO}_2$ (XXI)	- 5,0 ( $\text{P}_\text{A}$ )		$^2\text{J}$ 24
	+17,5 ( $\text{P}_\text{B}$ )		

a) bezogen auf 85proz. wäfr. Orthophosphorsäure als äußeren Standard.

b) bezogen auf  $\text{CF}_3\text{COOH}$  als äußeren Standard.

<sup>18)</sup> P. NANNELLI, A. FAILLI u. T. MOELLER, Inorg. Chem. [Washington] **4**, 558 (1965).

<sup>19)</sup> M. BECKE-GOEHRING u. H. P. HOERMUTH, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 105 (1969).

<sup>20)</sup> J. K. RUFF, Inorg. Chem. [Washington] **6**, 2108 (1967).



## Experimenteller Teil

Die Darstellung der meisten Verbindungen, die der Pyrolyse unterworfen wurden, wurde vor kurzem von uns beschrieben<sup>1)</sup>, die der übrigen ist in der Literatur enthalten, auf die in den Abschnitten B.—F. verwiesen ist.

Die Pyrolyseversuche wurden bei verschiedenen Temperaturen und Drucken durchgeführt. Neben diesen Größen spielen in einigen Fällen auch der Reinheitsgrad der Ausgangsverbindung, die Aufheizgeschwindigkeit, die Größe des Ansatzes und die Dimension des Reaktionsgefäßes eine Rolle für die Ausbeuten, ohne daß jedoch ein Einfluß auf den Zerfallsablauf beobachtet wurde.

Die Pyrolyseapparatur bestand aus einem Kolben als Pyrolysegefäß, an den sich ein Säbelkolben, der in ein Kühlbad getaucht werden konnte, und eine Kühlfalle zur Aufnahme größerer Substanzmengen anschloß.

Im folgenden wird die Arbeitsweise am Beispiel der Pyrolyse von  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (VIII) im einzelnen beschrieben. Angaben für die anderen Verbindungen sind in Tab.2 zusammengefaßt.

Tabelle 2  
Pyrolyseversuche

Verbindung	Heizbadtemperatur <sup>a)</sup>	Isolierte, definierte Pyrolyseprodukte in Molprozent (bezogen auf die Ausgangsverbindung und, wenn angegeben, die Reaktionsgleichung)	Gleichung
I	120–130°	80–90% $\text{OPCl}_3$ , 20% $[\text{NS}(\text{O})\text{Cl}]_3$ (II)	1
IV	125–140°	90% $\text{OPCl}_3$	2
V	140–160°	70% $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	3
VI	180°	5% $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$	
VII	180°	< 2% $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{F}$	
VIII	siehe vorstehende Beschreibung		
XIII	130–150°	70% $\text{OPCl}_3$ , 10% $[\text{N}(\text{PCl}_2)[\text{NS}(\text{O})\text{Cl}]]_3$ (III)	
XV	120–130°	10–20% $\text{OPCl}_3$ , 50% $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ (I)	
XVI	120–130°	10–20% $\text{OPCl}_3$ , 80% $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ (I)	
XVIII	150°	5–10% $\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{Cl}$	
XX	180–200°	10–30% $\text{OPCl}_3$	
XXI	120°	10% $[\text{N}(\text{PCl}_2)[\text{NS}(\text{O})\text{Cl}]]_3$ (IX) und $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (XI) nicht getrennt	

a) Pyrolysen wurden bei Drucken zwischen 50 und 10 mmHg begonnen, wenn zu stürmisches Entweichen flüchtiger Stoffe oder Destillation des Ausgangsmaterials verhindert werden mußten; in den übrigen Fällen und am Ende aller Zersetzungen betrug der Druck höchstens 0,5 mmHg

Pyrolyse von  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$  (VIII), Darstellung von III: 50–120 g VIII werden im Pyrolysegefäß mittels eines Heizbades erhitzt. Bei einer Heizbadtemperatur von 120–130°C beginnt die Abspaltung von  $\text{OPCl}_3$ . Durch Einstellen eines Druckes von 12–30 mmHg verhindert man ein zu starkes Schäumen. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird die Badtemperatur langsam auf 180°C gesteigert und der Druck auf mindestens 0,5 mmHg erniedrigt.

Nach Beendigung der Zersetzung enthält die Kühlfalle 0,7–0,9 Mol  $\text{OPCl}_3$  (Kp. 104 bis 105°C,  $\delta_{17} = -3$  ppm; das Gaschromatogramm zeigt neben  $\text{OPCl}_3$  nur Spuren von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SOCl}_2$ ).

Der Säbelkolben, der während des Versuchs auf einer Temperatur von 15–20°C gehalten wurde, enthält ein Öl, dessen Menge 20–25 Gewichtsprozent der pyrolysierten Verbindung VIII beträgt. Es wurde bei einem Druck von 2 mmHg (ohne Kolonne) in Frak-

tionen mit den folgenden Siedebereichen getrennt: 1. 68–78°C, 2. 78–81°C (Hauptmenge), 3. 81–82°C. Beim Stehen der Fraktionen kristallisiert aus den Fraktionen 2 und 3 die cyclische Verbindung **III** aus. Die Kristalle werden nach mehreren Tagen auf einer Glasfritte gesammelt und mit sehr wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen. Aus dem Filtrat scheiden sich u. U. erneut Kristalle von **III** ab.

$\delta_{31P}$  (in  $CH_2Cl_2$ ) – 27 ppm.

$Cl_4N_3O_2PS_2$  (310,9). Ber.: Cl 45,61 (gef.: 46,0); N 13,51 (13,1); P 9,96 (10,1); S 20,62 (20,4); O 10,29 (–) %.

Molekulargewicht (ebull. in Benzol) 310.

Alle Versuche, durch fraktionierte Destillation oder durch Extraktion Verbindung **IX** neben **I**, **III** oder **XI** rein zu gewinnen, erbrachten nur eine geringfügige Anreicherung.

Gaschromatographische Trennversuche<sup>21)</sup> an Gemischen von **III** und **IX** sowie **IX** und **XI** auf einer Kolonne mit Silikongummi auf Chromosorb WAW und bei verschiedenen Aufheizprogrammen zeigten, daß bereits in einem Temperaturbereich von 100–180°C Zersetzung auftritt. Da bei einer Kolonne zur Trennung präparativer Mengen noch längere Verweilzeiten als im obigen Fall notwendig sind, wurden gaschromatographische Reindarstellungen im präparativen Maßstab nicht versucht. Nach einer Substitution aller Cl durch F Atome sollten die Ringverbindungen **III** und **IX** stabiler sowie flüchtiger und damit leichter trennbar sein, wie dies bei Sulfanurfluorid,  $[NS(O)F]_3$  beschrieben wird<sup>6)</sup>.

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1972.

Anschr. d. Verf.: Dr. W. HAUBOLD und Prof. Dr. E. FLUCK  
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart  
BRD-7 Stuttgart, Schellingstr. 26  
Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING  
Gmelin-Institut  
BRD-6 Frankfurt/M., Varrentrappstr. 40

---

<sup>21)</sup> Verwendet wurde ein Hewlett-Packard Gaschromatograph 7620 A. Herrn Dr. SCHLIPF danken wir für die gaschromatographischen Untersuchungen.