

für die Br–F-Bindung entspricht demjenigen, der für BrF_3 berechnet wurde^{9, 11}. Diese Befunde stimmen, erwartungsgemäß, mit früheren Überlegungen und Beobachtungen überein in dem Sinne, daß mittlere Schwingungsamplituden für bestimmte Bindungen charakteristisch sind (vgl. hierzu z. B.¹²).

Schließlich haben wir auch noch an Hand des publizierten IR-Spektrums² die Bandenkonturen der A_1 -Schwingungen untersucht, welche die für einen symmetrischen Kreisell zu erwartende Form zeigen. Nach der Formel von GERHARD und DENNISON¹³ berechnet sich ein theoretischer P–R-Abstand nach:

$$\Delta\nu = \frac{S(kT)^{1/2}}{\pi(I_A)^{1/2}}; \log S = 0,721/(\beta + 4)^{1,13}; \beta = \frac{I_A}{I_C} - 1$$

¹ E. H. APPELMAN u. M. H. STUDIER, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4561 [1969].

² H. H. CLAASSEN u. E. H. APPELMAN, Inorg. Chem. **9**, 622 [1970].

³ E. J. BARAN, P. J. AYMONINO u. A. MÜLLER, Anales Asoc. Quím. Argent. **58**, 71 [1970].

⁴ A. MÜLLER, B. KREBS u. W. HÖLTJE, Spectrochim. Acta **23 A**, 2573 [1967].

⁵ G. K. JOHNSON, P. A. G. O'HARE u. E. H. APPELMAN, Inorg. Chem. **11**, 800 [1972].

⁶ H. SIEBERT, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie“. Springer, Heidelberg 1966.

⁷ A. MÜLLER, C. J. PEACOCK u. U. HEIDBORN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1687 [1968].

⁸ A. MÜLLER, C. J. PEACOCK, H. SCHULZE u. U. HEIDBORN, J. molecular Structure **3**, 252 [1969].

zu $21,6 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert steht in gutem Einklang mit den beiden, die man aus den IR-Spektren² abschätzen kann (in beiden Fällen ca. $21,3 \text{ cm}^{-1}$). Für die Trägheitsmomente¹⁴ berechneten sich folgende Werte: $I_A = I_B = 196,48 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ und $I_C = 185,65 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$; dadurch ergibt sich für den Asymmetrieparameter β ein Wert von 0,0584.

Alle Berechnungen wurden mit einem IBM 360-Computer durchgeführt (CESPI, Universidad Nacional de La Plata).

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

⁹ E. J. BARAN, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 [1970].

¹⁰ A. H. CLARK, B. BEAGLEY, D. W. J. CRUACKSHANK u. T. B. HEWITT, J. chem. Soc. A **1970**, 872.

¹¹ A. MÜLLER, B. KREBS, A. FADINI, O. GLEMSE, S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, J. ELVEBREDD, G. HAGEN u. B. VIZI, Z. Naturforsch. **23 a**, 1656 [1968].

¹² A. MÜLLER, E. J. BARAN u. K. H. SCHMIDT, „Characteristic Mean Amplitudes of Vibration“, in „Molecular Structures and Vibrations“; S. J. CYVIN (Herausgeber). Elsevier Pub. Co. (Amsterdam), im Druck.

¹³ S. L. GERHARD u. D. M. DENNISON, Physic. Rev. **43**, 197 [1933].

¹⁴ E. A. MOELWYN-HUGHES, „Physical Chemistry“, 2. Aufl., McMillan, 1961.

Über Alkoholysen der Halogendiphosphazene

Reactions of Alcohols with Halogendiphosphazenes

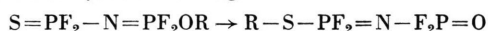
HERBERT W. ROESKY

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt am Main

(Z. Naturforsch. **27 b**, 1569–1570 [1972]; eingeg. am 17. Oktober 1972)

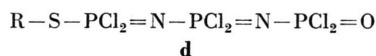
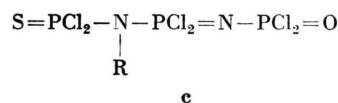
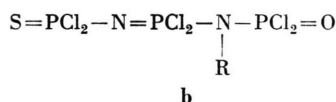
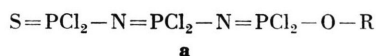
³¹P-NMR, structural investigations

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität der Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung haben wir bisher Solvolysen an Monophosphazenen durchgeführt. Dabei konnten wir feststellen, daß Phosphazene mit Thiophosphorylgruppen bereits bei Raumtemperatur zu S-Alkylestern umlagern^{1–4}:



Für den Reaktionsablauf wurde eine cyclische intramolekulare Umlagerung angenommen. Aufgrund dieser Beobachtungen war es naheliegend, das Verhalten von Diphosphazenen mit Alkohol zu untersuchen. Wir haben dazu $\text{S}=\text{PCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ her-

gestellt und dies mit Methanol und Äthanol im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Von den neun denkbaren Reaktionsprodukten sind nach unseren früheren Untersuchungen nur vier wahrscheinlich



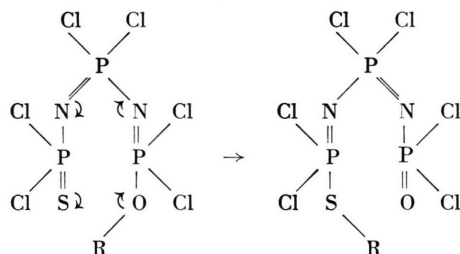
Eine Unterscheidung ist mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz möglich. Die Thiophosphorylgruppe wird in der Ausgangsverbindung $\text{S}=\text{P}_A\text{Cl}_2-\text{N}=\text{P}_B\text{Cl}_2-\text{N}=\text{P}_C\text{Cl}_3$ bei $\delta_{\text{PA}} = -25 \text{ ppm}$ beobachtet⁵.

Das Phosphoratom A koppelt mit B und die Kopplungskonstante beträgt 26,6 Hz. Im Äthylderivat finden wir nur ein Resonanzsignal bei negativen Feldstärken, das durch die Protonen der Methylengruppe in ein Triplett aufgespalten ist, mit einer Kopplungs-

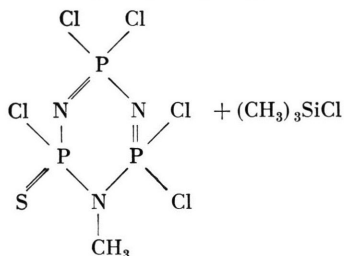
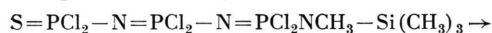
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Anorgan.-Chem. Institut I d. Universität D-6000 Frankfurt, Robert-Mayer-Str. 7–9.

konstanten von 24,5 Hz. Die Methylenprotonen zeigen keine Kopplung mit einem weiteren Phosphoratom, so daß aus diesen Beobachtungen dem Reaktionsprodukt die Struktur **d** zugeordnet werden muß. In der Verbindung $C_2H_5-S-P_ACl_2=N-P_BCl_2=N-P_CCl_2=O$ erhält man für das Phosphoratom P_C ein Dublett mit der chemischen Verschiebung von +18,7 ppm und ein Multipllett für das Phosphoratom B.

Obwohl bei der Reaktion zunächst die Form **a** entsteht, ist das Gleichgewicht völlig nach **d** verschoben. Unter den angegebenen Reaktionsbedingungen wird die Struktur **a** in den Kernresonanzspektren nicht beobachtet. Für die Umlagerung ist ein intramolekularer Reaktionsablauf denkbar,



denn kürzlich konnten wir zeigen, daß man lineare Phosphazene leicht cyclisieren kann:



Experimenteller Teil

Alle Experimente werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Es wird in einer trockenen Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Die Ausgangs-

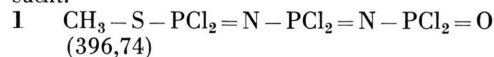
verbindungen haben wir nach Literaturangaben hergestellt^{5, 6}.

Die IR-Spektren haben wir mit dem Gitterspektrometer 325 von Perkin-Elmer aufgenommen.

Die KMR-Spektren wurden im Falle der 1H -Aufnahmen mit dem Varian A 60-Gerät, im Falle der ^{31}P -Spektren mit dem Bruker HFX-Gerät vermessen. Für die 1H -KMR-Untersuchungen diente $(CH_3)_4Si$ und für ^{31}P -KMR-Spektren 85-proz. H_3PO_4 als äußerer Standard.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen **1** und **2**.

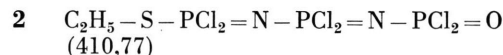
In einem 250 ml Zweihalskolben werden 0,05 Mol $S=PCl_2NPCl_2NPCl_3$ und 100 ml Methylendchlorid gegeben. Dazu tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren die äquivalente Menge Alkohol. Der Alkohol wird mit 20 ml Methylendchlorid verdünnt. Nach dem Zutropfen rührt man das Gemisch 12 Stdn. lang und saugt dann das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte im Vakuum ab. Der ölarartige Rückstand ist nicht destillierbar und wird ohne weitere Reinigung untersucht.



Ber. C 3,03 H 0,76 S 8,08,
Gef. C 3,1 H 0,8 S 7,7.

IR: 3000 m, 2920 s, 1408 m, 1300–1270 sst,
1075 s, 970 m, 820 m, 775 st, 672 m, 570
sst, 510 st, 465 st.

1H -KMR: $\delta_H = -2,6$ ppm.



Ber. C 5,85 H 1,23 S 7,81,
Gef. C 5,3 H 1,1 S 7,6.

IR: 2970 s, 2922 s, 2860 s, 1445 m, 1300 sst,
1052 m, 960 m, 820 st, 750 st, 665 m, 575
sst, 515 st, 465 st.

1H -KMR: $\delta_{CH_3} = -1,16$ ppm, $\delta_{CH_2} = -3,0$
ppm, $J_{H-H} = 7,5$ Hz, $J_{CH_2-PA} = 24,5$ Hz.

^{31}P -KMR: $\delta_{PA} = -34,1$ ppm, $\delta_{PB} = 11,68$ ppm,
 $\delta_{PC} = 18,7$ ppm, $J_{PB-PC} = 28 \pm 1$ Hz.

¹ H. W. ROESKY, B. H. KUHTZ u. L. F. GRIMM, Z. anorg. allg. Chem. **389**, 167 [1972].

² H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Z. anorg. allg. Chem. **386**, 191 [1971].

³ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Angew. Chem. **83**, 365 [1971].

⁴ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, Chem. Ber. **104**, 3204 [1971].

⁵ H. W. ROESKY, L. F. GRIMM u. E. NIECKE, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 102 [1971].

⁶ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 287 [1963].