

so erhält man eine ‚theoretische‘ Kurve (Abb. 8), die mit der experimentell ermittelten praktisch vollkommen übereinstimmt. In der folgenden Tabelle (Tab. 1) sind für einige Meßpunkte die berechneten Werte aufgeführt.

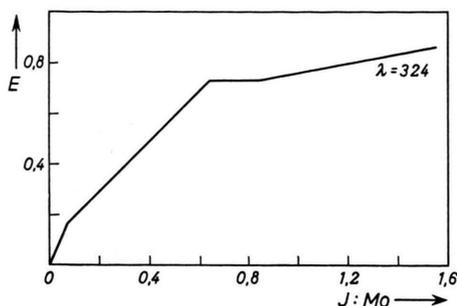


Abb. 8. E als Funktion des Atomverhältnisses $J : Mo$, berechnet aus den molaren Extinktionen der beiden Komplexe $[JMo_6O_{24}]^{5-}$ und $[J_2Mo_2O_{15}]^{4-}$ (Acidifikation $x=0,5$).

¹ H. COPAUX, Bull. Soc. chim. (4) **13**, 817 [1913].

² G. JANDER u. TH. ADEN, Z. phys. Chem. **144**, 197 [1929].

³ H. LAMBERT, Photometria sive de mesura et gradibus luminis colorum et umbrae, 1790, A. BEER, Ann. Physik **86**, 78 [1852].

⁴ H. L. SCHLÄFER, Komplexbildung in Lösung, Springer-Verlag, Berlin 1961.

$J : Mo$	E experimentell	E berechnet
0,0833	0,190	0,182
0,1043	0,209	0,204
0,1250	0,225	0,224
0,1460	0,248	0,243
0,167	0,263	0,265
0,208	0,314	0,308
0,250	0,354	0,348
0,292	0,391	0,389
0,333	0,442	0,434
0,375	0,479	0,472
0,417	0,510	0,508
0,500	0,570	0,567
0,583	0,667	0,663
0,667	0,719	0,720
0,750	0,724	0,728
0,833	0,728	0,733
0,917	0,734	0,736
1,000	0,739	0,742
1,167	0,769	0,771

Tab. 1. E als Funktion des Atomverhältnisses $J : Mo$.

⁵ G. WIESE, Z. Naturforsch. **21 b**, 11 [1966].

⁶ H. SIEBERT, Fortschritte der chemischen Forschung, **Bd. 8**, 3. Juni 1967.

⁷ G. WIESE, Z. Naturforsch. **25 b**, 145 [1970].

Reaktionen von Schwefel- und Phosphoramiden mit Trichlor-methansulfonylchlorid

Reactions of Sulfur- and Phosphorus Amides with Trichloromethanesulfonyl Chloride

HERBERT W. ROESKY, WOLFGANG SCHAPER und SENOL TUTKUNKARDES

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt

(Z. Naturforsch. **27 b**, 620—625 [1972]; eingegangen am 6. März 1972)

Substituted amides react with trichloromethanesulfonyl chloride in the presence of triethylamine to following compounds: $S=PCl_2NCH_3SCCl_3$, $S=PFCINCH_3SCCl_3$, $S=PF_2NCH_3SCCl_3$, $O=PCl_2NCH_3SCCl_3$, $O=PFCINCH_3SCCl_3$, $O=PF_2NCH_3SCCl_3$, $FSO_2NCH_3SCCl_3$ and $CF_3SO_2NCH_3SCCl_3$. The properties of these substances are described. They were characterized by elemental analyses, IR- and mass spectra. ^{19}F -, 1H - and ^{31}P -NMR spectra are reported and discussed.

In den letzten Jahren haben wir in einer Reihe von Arbeiten Synthesemöglichkeiten für halogenierte Phosphor-Stickstoff- und Schwefel-Stickstoff-Verbindungen beschrieben. Beim Versuch, beide Stoffklassen miteinander zu kombinieren, hatten wir festgestellt, daß es kein Verfahren gibt, das ohne Einschränkung allgemein anwendbar ist. So konnten

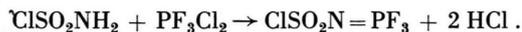
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. W. ROESKY, Chemische Institute d. Univ., Anorgan. Chemie, D-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 7—9.

wir zeigen, daß $FSO_2N=PCl_3$ mit Trifluormethan-

$$\begin{array}{c} H \quad O \\ | \quad || \\ FSO_2N-PCl_2 \end{array}$$
 reagiert¹. Versetzt man dagegen äquimolare Mengen des Trichlorphosphoranylidensulfonyl-methyltrifluorids mit Fluorsulfonsäure, so entsteht in hoher Ausbeute $CF_3SO_2-N-SO_2F$. Besonders glatt verlaufen die Reaktio-

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ \end{array}$$

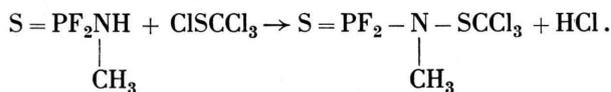
nen von Schwefel- oder Phosphoramiden mit PCl_5 oder PF_3Cl_2 z. B. ^{2, 3}



Die Alkoholyse der Trihalogenphosphoranylid-Verbindungen liefert interessante Umlagerungsprodukte, deren Struktur durch IR-spektroskopische Messungen und kernmagnetische Resonanzuntersuchungen aufgeklärt werden konnte ⁴⁻⁶.

Schließlich sei noch auf die Umsetzungen mit Schwefeltetrafluorid ⁷, Thionylchlorid ^{8, 9} und SOF_4 hingewiesen. Das Amid des trimeren Phosphornitriddifluorids bildet bei den Phosphorverbindungen eine Ausnahme ¹⁰ und kann z. B. mit Thionylchlorid zum entsprechenden Iminoschwefeloxidderivat umgesetzt werden. Entsprechende Verbindungen von Thiophosphorylhalogeniden sind auf diesem Wege nicht zugänglich.

In Analogie zu *N*-Trifluormethylanilin ^{11, 12} haben wir Phosphor- und Schwefelamide ¹³⁻¹⁵ in Gegenwart von Triäthylamin mit Trichlormethansulfonylchlorid umgesetzt, z. B.



Die entstehenden Verbindungen sind kinetisch recht stabil und lassen sich unzersetzt destillieren bzw. sublimieren. Sie werden zusammenhängend in der Tab. 1 aufgeführt.

Die Verbindungen **1-8** werden von Wasser nur langsam hydrolytisch angegriffen. Sie lösen sich sehr gut in Aceton und Methanol.

KMR-Spektren

Die Größe der Kopplungskonstanten hängt vom Abstand und Winkel der koppelnden Atome und der Art der chemischen Bindung ab. Für die Verbindungen **1-3** und **4-6** kann man erwarten, daß die Polarität zwischen einem Phosphoratom und einem Fluoratom mit steigender Elektronegativität der übrigen Bindungspartner im Molekül zunimmt. In guter Übereinstimmung mit dieser Annahme, wurde eine lineare Abhängigkeit der PF-Kopplungskonstanten von der Summe der Elektronegativitäten gefunden, Abb. 1. Weiterhin wird die Aussage dadurch gestützt, daß das ¹⁹F-Kernresonanzsignal mit zunehmendem Chlorgehalt nach niederen Feldstärken verschoben wird. Der Gang des ³¹P-Kernresonanzsignals nach kleine-

Verbindung	Ausbeute [%]	Siedep. [°C]/Torr	Schmp. [°C]
1 $\text{S}=\text{PCl}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	63		36-37
2 $\text{S}=\text{PFCl}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	50	66/0,01	
3 $\text{S}=\text{PF}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	25	49-50/0,01	
4 $\text{O}=\text{PCl}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	62		50-52
5 $\text{O}=\text{PFCl}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	51	45-47/0,01	
6 $\text{O}=\text{PF}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	48	30-32/0,01	
7 $\text{FSO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	78	48/0,05	
8 $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{SCCl}_3$	85	49-50/0,05	

Tab. 1. Neue Trichlormethansulfonylverbindungen.

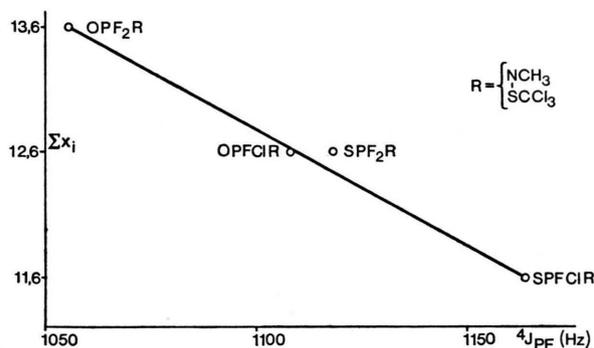


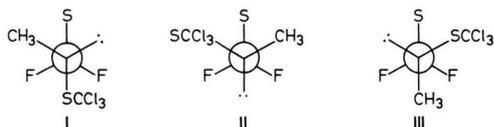
Abb. 1. PF-Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von der Summe der Elektronegativitäten.

ren Feldstärken läßt sich näherungsweise durch die Abnahme der gesamten vom Phosphor ausgehenden π -Bindungen deuten. Mit sinkender Elektronegativität der Ligandenatome nimmt auch die Fähigkeit zur $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung ab. Darauf beruht wahrscheinlich die schwächere Phosphorabschirmung bei den Thiophosphorylverbindungen. Hier machen sich zwei Effekte bemerkbar: Einmal nimmt mit wachsender Elektronegativität des Halogenatoms die Polarität der PX-Bindung zu, was eine geringere Phosphorabschirmung zur Folge hat, zum anderen bewirkt dagegen die gleichzeitige Zunahme des PX- und P=S-Bindungsgrades eine starke Phosphorabschirmung.

	SPF ₂ NCH ₃ SCCl ₃		SPFCINCH ₃ SCCl ₃	
	-10°C	-30°C	-10°C	-30°C
δ_F	44,9 ppm	44,9 ppm	16,9 ppm	16,9 ppm
$\delta_{F'}$	52,3 ppm	52,3 ppm	22,3 ppm	22,3 ppm
$^1J_{PF}$	1131 Hz	1136 Hz	1158 Hz	1163 Hz
$^1J_{PF'}$	1111 Hz	1114 Hz	1138 Hz	1141 Hz
$^2J_{FF'}$	83 Hz	83 Hz	—	—

Tab. 2. ¹⁹F-Kernresonanzdaten in Abhängigkeit von der Temperatur.

Von den drei möglichen Rotationsisomeren I – III



beobachtet man anhand des ³¹P-KMR-Spektrums von z. B. SPF₂NCH₃SCCl₃ bei Raumtemperatur in verdünnter Lösung (90-proz. (CH₃)₄Si) nur eins. Die Fluoratome sind magnetisch nicht äquivalent und ergeben ein ABX-Spektrum. Aus den Fluorspektren, die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurden, erhält man die in den Abbn. 2 – 4

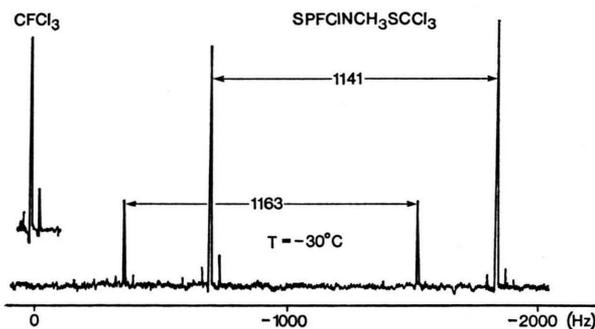


Abb. 2. ¹⁹F-KMR-Spektrum aufgenommen bei -30 °C.

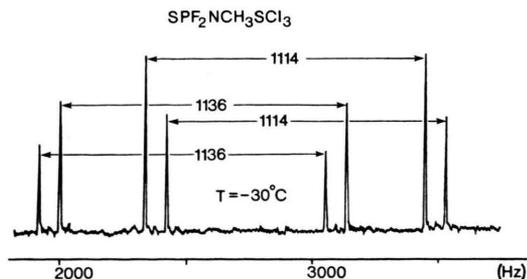


Abb. 3. ¹⁹F-KMR-Spektrum aufgenommen bei -30 °C.

gezeigten Aufnahmen. Daraus kann man entnehmen, daß in den vermessenen Verbindungen bei Raum-

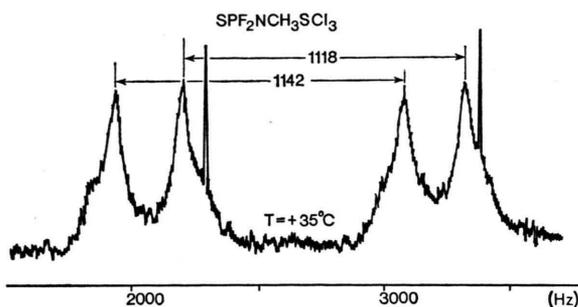


Abb. 4. ¹⁹F-KMR-Spektrum aufgenommen bei +35 °C.

temperatur freie Drehbarkeit vorliegt und diese bereits bei -10 °C aufgehoben ist. Für das SPF₂NCH₃SCCl₃ beobachten wir bei -30 °C zwei Isomere. Durch die Beteiligung des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der P – N-Bindung wird die freie Rotation behindert. Anhand der Kernresonanzspektren sind dann I und II nicht mehr unterscheidbar. Eine Zuordnung der Spektren zu den Isomeren ist an dieser Stelle nicht möglich. Die Protonenresonanzspektren zeigen im Bereich von 35 °C bis -30 °C keine beobachtbare Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Intensitätsverhältnis beim SPFCINCH₃SCCl₃ der Isomeren beträgt 4 : 1.

Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen **1** – **8** zeigen in allen Fällen die Molekülionen im entsprechenden Isotopenverhältnis. Ein Chloratom wird sehr leicht abgespalten und diese Ionen treten in allen Verbindungen in relativ hoher Intensität auf. Im Gegensatz zu den Sauerstoffverbindungen beobachtet man bei den Phosphor-Schwefel-Verbindungen stets Bruchstücke, die durch Rekombination zustande kommen. Charakteristisch für alle Verbindungen ist das Bruchstück CCl₃.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem und getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Sorgfältig getrocknete Lösungsmittel und heiß zusammengesetzte Glasgeräte fanden für die Versuche Verwendung. Die IR-Spektren vermaßen wir mit dem Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325. Die Aufnahmen der Feststoffe erfolgten einmal als KBr-Preßlinge, zum anderen verrieben in Nujol zwischen KBr-Platten. Die flüssigen Verbindungen wurden ebenfalls in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Platten vermessen.

Es konnten so die Banden eliminiert werden, die infolge von Hydrolyse die Spektren der Preßlinge verfälschen.

Die KMR-Spektren wurden im Falle der ^1H - und ^{19}F -Spektren mit dem Varian A56/60-Spektrometer, im Falle der ^{31}P -Spektren im Bruker HFX-Gerät gemessen. Für ^{19}F -KMR-Untersuchungen diente CFCl_3 , für ^1H -KMR $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ und für ^{31}P -KMR-Spektren 85-proz. H_3PO_4 als äußerer Standard.

Die Massenspektren wurden mit einem UF CH4 Atlas-Massenspektrometer aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen 1–8.

In einem Zweihalskolben werden 0,1 Mol des entsprechenden Amids mit 0,1 Mol Triäthylamin in 300 ml Äther auf -80°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam unter Rühren 0,1 Mol ClSCCl_3 zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht stehengelassen, wobei es sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Das entstandene Ammoniumsalz wird unter Stickstoff-Atmosphäre abfiltriert, der Äther im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert bzw. sublimiert.

1 $\text{SPCl}_2\text{NSCCl}_3$ (313,42)



Ber.	C 7,66	H 0,97	Cl 56,56	N 4,47
	P 9,88	S 20,46,		
Gef.	C 7,7	H 1,0	Cl 56,2	N 4,5
	P 9,8	S 20,6.		

KMR: ^1H -KMR $^3J_{\text{HP}}=12,3$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-4,27$ ppm; ^{31}P -KMR $^3J_{\text{PH}}=12,3$ Hz, $\delta_{\text{P}}=-65,5$ ppm.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 311 (60%); 313 (100%); 315 (63%); 317 (21%); 319 (3%); 321 (1%); weitere Bruchstücke: m/e 276 M-Cl (53%); 197 $\text{SPCl}_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ (10%); 194 $\text{SPCl}_2\text{NCH}_3\text{S}$ (19%); 165 $\text{PCl}_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ (19%); 162 $\text{SPCl}_2\text{NCH}_3$ (19%); 134 $\text{PCl}_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ (5%); 133 SPCl_2 (37%); 130 PCl_2NCH_3 (35%); 117 CCl_3 (45%); 101 PCl_2 (37%); 98 PSCl (15%); 94 PCINCH_2 (14%); 82 CCl_2 (10%); 79 SCCl (66%); 76 NCH_3Cl (33%); 67 SCl (11%); 66 PCL (15%); 63 PS (61%); 61 NCH_3S (84%); 60 PNCH_3 (74%); 47 CCl (11%); 46 NS (14%); 45 PN (11%); 44 SC (11%); 35 Cl (6%); 32 S (19%); 28 NCH_2 (48%).

IR: 2938 s, 1438 s, 1418 s, 1175 s, 1050 st, 873 sst, 798 st, 750 sst, 725 st, 601 st, 516 sst, 458 st, 445 m, 382 s, 351 s (cm^{-1}); (s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark).

2 SPFCINSCCl_3 (296,97)



Ber.	C 8,09	H 1,01	Cl 47,75	F 6,40
	N 4,72	P 10,43	S 21,60,	
Gef.	C 8,3	H 0,7	Cl 47,8	F 6,4
	N 4,9	P 10,8	S 22,3.	

KMR: ^1H -KMR $^3J_{\text{HP}}=10,9$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-4,10$ ppm, $^4J_{\text{HF}}=0,9$ Hz; ^{19}F -KMR $^1J_{\text{FP}}=1156$ Hz, $\delta_{\text{F}}=19,85$ ppm; ^{31}P -KMR $^1J_{\text{PF}}=1148$ Hz, $\delta_{\text{P}}=-73,8$ ppm, $^3J_{\text{PH}}=11,1$ Hz.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 295 (6%); 297 (7%); 299 (4%); 301 (1%); weitere Bruchstücke: m/e 260 M-Cl (15%); 181 $\text{SPFCINCH}_3\text{Cl}$ (2%); 178 $\text{SPFCINCH}_3\text{S}$ (5%); 149 $\text{PFCINCH}_3\text{Cl}$ (13%); 146 SPFCINCH_3 (8%); 117 SPFCI/CCl_3 (100%); 114 PFCINCH_3 (22%); 96 SPFN (5%); 85 PFCl (44%); 82 PSF (24%); 79 SCCl (65%); 78 PFNCH_2 (41%); 76 NCH_3Cl (44%); 63 PS (18%); 61 NCH_3S (77%); 60 PNCH_3 (29%); 50 PF (17%); 47 CCl (10%); 46 NS (20%); 45 PN (4%); 44 SC (11%); 35 Cl (5%); 32 S (9%); 28 NCH_2 (36%).

IR: 2945 s, 1448 s, 1419 s, 1185 m, 1056 sst, 880 sst, 802 st, 742 sst, 734 st, 603 sst, 495 sst, 448 m, 392 m (cm^{-1}).

3 $\text{SPF}_2\text{NSCCl}_3$ (280,51)



Ber.	C 8,56	H 1,08	Cl 37,92	F 13,55
	N 4,99	P 11,04	S 22,86,	
Gef.	C 8,7	H 1,1	Cl 37,7	F 13,4
	N 5,1	P 11,0	S 22,9.	

KMR: ^1H -KMR $^3J_{\text{HP}}=9,5$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-4,01$ ppm, $^4J_{\text{HF}}=1,3$ Hz; ^{19}F -KMR $^1J_{\text{FP}}=1144$ Hz, $\delta_{\text{F}}=44,9$ ppm, $^1J_{\text{F'P}}=1118$ Hz, $\delta_{\text{F'}}=52,3$ ppm; ^{31}P -KMR $^1J_{\text{PF}}=1127$ Hz, $\delta_{\text{P}}=-66,3$ ppm, $^3J_{\text{PH}}=9,3$ Hz.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 279 (11%); 281 (12%); 283 (4%); 285 (1%); weitere Bruchstücke: m/e 244 M-Cl (34%); 149 SCCl_3 (1%); 133 $\text{PF}_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ (8%); 130 SPF_2NCH_3 (7%); 117 CCl_3 (95%); 101 SPF_2 (83%); 96 SPFN (10%); 82 CCl_2 (11%); 79 SCCl (63%); 76 NCH_3Cl (34%); 69 PF_2 (100%); 63 PS (6%); 61 NCH_3S (57%); 60 PNCH_3 (23%); 50 PF (8%); 47 CCl (14%); 46 NS (22%); 45 PN (9%); 44 SC (19%); 35 Cl (14%); 32 S (15%); 29 NCH_3 (8%); 28 NCH_2 (82%).

IR: 2949 m, 1447 s, 1422 m, 1355 s, 1196 st, 1060 sst, 910 sst, 880 sst, 802 st, 743 sst, 720 st, 588 s, 454 st, 428 st, 412 st (cm^{-1}).

4 $\text{OPCl}_2\text{NSCCl}_3$ (297,36)



Ber.	C 8,08	H 1,02	Cl 59,61	N 4,71
	P 10,42	S 10,78,		

Gef. C 8,1 H 1,0 Cl 59,6 N 4,8
P 10,6 S 10,5.

KMR: $^1\text{H-KMR}$ $^3\text{J}_{\text{HP}}=12,6$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-3,96$ ppm;
 $^{31}\text{P-KMR}$ $^3\text{J}_{\text{PH}}=12,8$ Hz, $\delta_{\text{P}}=-15,7$ ppm.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 295 (21%); 297 (37%); 299 (23%); 301 (5%); 303 (1%); weitere Bruchstücke: m/e 260 M-Cl (64%); 178 $\text{OPCl}_2\text{NCH}_3\text{S}$ (10%); 149 SCCl_3 (5%); 130 PCl_2NCH_3 (4%); 117 $\text{OPCl}_2/\text{CCl}_3$ (100%); 114 SCCl_2 (19%); 101 PCl_2 (6%); 96 OPClN (10%); 82 CCl_2 (15%); 79 SCCl (58%); 76 OPNCH_3 (10%); 67 SCl (3%); 66 PCl (4%); 61 $\text{OPN}/\text{NCH}_3\text{S}$ (57%); 60 PNCH_3 (24%); 47 OP/CCl (60%); 46 NS (14%); 45 PN (2%); 44 SC (9%); 35 Cl (6%); 32 S (4%); 29 NCH_3 (2%); 28 NCH_2 (24%).

IR: 2946 s, 1515 s, 1443 s, 1414 m, 1383 m, 1284 sst, 1261 st, 1185 m, 1062 st, 1013 s, 887 sst, 803 st, 755 st, 745 st, 633 st, 562 sst, 520 sst, 448 m, 398, 382 st, 365 m, 348 s, 315 m (cm^{-1}).

5 OPFCINSCCl₃ (280,90)

|
CH₃

Ber.	C 8,55	H 1,08	Cl 50,49	F 6,76
	N 4,99	P 11,00	S 11,36,	
Gef.	C 8,6	H 1,2	Cl 49,9	F 6,9
	N 5,1	P 11,3	S 11,4.	

KMR: $^1\text{H-KMR}$ $^3\text{J}_{\text{HP}}=10,9$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-3,92$ ppm, $^4\text{J}_{\text{HF}}=0,8$ Hz; $^{19}\text{F-KMR}$ $^1\text{J}_{\text{FP}}=1106$ Hz, $\delta_{\text{F}}=39,2$ ppm; $^{31}\text{P-KMR}$ $^1\text{J}_{\text{PF}}=1108$ Hz, $\delta_{\text{P}}=-10,3$ ppm, $^3\text{J}_{\text{PH}}=10,8$ Hz.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 279 (9%); 281 (11%); 283 (6%); 285 (1%); weitere Bruchstücke: m/e 244 M-Cl (24%); 162 $\text{OPFCINCH}_3\text{S}$ (3%); 149 SCCl_3 (2%); 130 OPFCINCH_3 (3%); 117 CCl_3 (100%); 114 SCCl_2 (17%); 101 OPFCl (12%); 85 PFCl (5%); 82 CCl_2 (4%); 79 SCCl (32%); 66 OPF (3%); 61 NCH_3S (15%); 60 PNCH_3 (9%); 50 PF (1%); 47 CCl (6%); 46 NS (5%); 44 SC (3%); 36 HCl (7%); 35 Cl (3%); 28 NCH_2 (8%).

IR: 2950 s, 1448 s, 1423 s, 1326 sst, 1198 m, 1062 m, 1010 st, 917 sst, 870 st, 805 st, 750 st, 644 st, 563 st, 471 s, 453 m, 428 st, 392 m (cm^{-1}).

6 OPF₂NSCCL₃ (264,46)

|
CH₃

Ber.	C 9,08	H 1,14	Cl 40,22	F 14,37
	N 5,30	P 11,71	S 12,13,	
Gef.	C 9,0	H 1,2	Cl 39,5	F 14,0
	N 5,4	P 11,7	S 12,1.	

KMR: $^1\text{H-KMR}$ $^3\text{J}_{\text{HP}}=9,0$ Hz, $\delta_{\text{H}}=-3,82$ ppm, $^4\text{J}_{\text{HF}}=1,0$ Hz; $^{19}\text{F-KMR}$ $^1\text{J}_{\text{FP}}=1052$ Hz, $\delta_{\text{F}}=76,9$ ppm, $^1\text{J}_{\text{FP}}=1054$ Hz, $\delta_{\text{F}}=78,8$ ppm; $^{31}\text{P-KMR}$ $^1\text{J}_{\text{PF}}=1044$ Hz, $\delta_{\text{P}}=6,8$ ppm, $^3\text{J}_{\text{PH}}=8,8$ Hz.

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 263 (12%); 265 (12%); 267 (3%); weitere Bruchstücke: m/e 228 M-Cl (100%); 149 SCCl_3 (2%); 146 $\text{OPF}_2\text{NCH}_3\text{S}$ (7%); 117 CCl_3 (87%); 114 SCCl_2 (25%); 85 OPF_2 (31%); 82 CCl_2 (9%); 79 SCCl (50%); 69 PF_2 (22%); 61 NCH_3S (19%); 60 PNCH_3 (12%); 50 PF (2%); 47 CCl (13%); 46 NS (12%); 45 PN (2%); 44 SC (10%); 35 Cl (4%); 32 S (8%); 29 NCH_3 (3%); 28 NCH_2 (52%).

IR: 2942 s, 1458 s, 1349 sst, 1288 m, 1203 m, 1060 st, 1015 m, 932 sst, 868 st, 847 m, 803 st, 747 sst, 637 m, 552 s, 469 sst, 441 st, 388 m (cm^{-1}).

|
CH₃

7 FSO₂NSCCL₃ (262,53)

Ber.	C 9,14	H 1,14	Cl 40,56	F 7,24
	N 5,34	S 24,39,		
Gef.	C 9,2	H 1,2	Cl 40,4	F 7,2
	N 5,3	S 24,5.		

KMR: $^1\text{H-KMR}$ $\delta_{\text{CH}_3}=-4,05$ ppm (d); $^{19}\text{F-KMR}$ $\delta_{\text{F}}=-50,3$ ppm (q), $J_{\text{FH}}=1,2$ Hz.

IR: 2950 s, 1440 sst, 1415 st, 1215 sst, 1073 m, 872 sst, 810 st, 780 st, 757 st, 662 st, 521 m, 486 m, 447 s, 395 s (cm^{-1}).

Massenspektrum

Molekülionen: m/e 261 (8%); 263 (8%); 265 (3%); weitere Bruchstücke: m/e 226 FSO_2NCH_3 - SCCl_2 (80%); 149 SCCl_3 (1%); 143 NCH_3 SCCl_2 (6%); 117 CCl_3 (100%); 114 SCCl_2 (17%); 112 FSO_2NCH_3 (7%); 110 SO_2NS (13%); 83 FSO_2 (7%); 82 CCl_2 (8%); 79 SCCl (68%); 67 FSO (11%); 61 SNCH_3 (82%); 60 SNCH_2 (11%); 48 SO (5%); 47 CCl (8%); 46 NS (13%); 44 SC (7%); 35 Cl (2%); 32 S (4%); 29 NCH_3 (2%); 28 NCH_2 (28%).

|
CH₃

8 CF₃SO₂NSCCL₃ (312,54)

Ber.	C 11,52	H 0,97	F 18,23	S 20,48,
Gef.	C 12,0	H 1,0	F 17,8	S 19,6.

KMR: $^1\text{H-KMR}$ $\delta_{\text{H}}=-3,9$ ppm (q); $^{19}\text{F-KMR}$ $\delta_{\text{F}}=+74,7$ ppm (q), $J_{\text{FH}}=1,0$ Hz.

IR: 2960 s, 1427 st, 1405 sst, 1229 sst, 1200 sst, 1126 sst, 1056 st, 852 sst, 807 st, 763 st, 750 st, 658 sst, 583 sst, 476 st, 441 m (cm^{-1}).

Massenspektrum

Neben den Molekülionen m/e 311 (4%); 313 (4%); 315 (2%) findet man folgende Bruchstücke: m/e 276 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCH}_3\text{SCCl}_2$ (27%); 178 NCH_3 SCCl_3 (3%); 149 SCCl_3 (3%); 143 $\text{NCH}_3\text{SCCl}_2$ (7%); 117 CCl_3 (91%); 114 SCCl_2 (14%); 112 CF_2SON (13%); 110 SO_2NS (20%); 96 CF_2SN

(3%); 82 CCl_2 (10%); 79 SCCl (7%); 78 SO_2N (4%); 76 SONCH_2 (12%); 69 CF_3 (100%); 64 SO_2 (5%); 63 CFS (5%); 61 NCH_3S (98%); 50

CF_2 (3%); 48 SO (12%); 47 CCl (11%); 46 NS (22%); 44 SC (11%); 35 Cl (3%); 32 S (6%); 31 CF (1%); 29 NCH_3 (3%); 28 NCH_2 (40%).

- ¹ H. W. ROESKY u. H. H. GIÈRE, *Inorg. nucl. chem. Letters* **7**, 171 [1971].
- ² H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, *Inorg. nucl. chem. Letters* **5**, 597 [1969].
- ³ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, *Chem. Ber.* **102**, 2319 [1969].
- ⁴ H. W. ROESKY u. L. F. GRIMM, *Chem. Commun.* 998 [1971].
- ⁵ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, *Angew. Chem.* **83**, 365 [1971].
- ⁶ H. W. ROESKY u. W. GROSSE BÖWING, *Chem. Ber.* **104**, 3204 [1971].
- ⁷ O. GLEMSE, H. W. ROESKY u. P. R. HEINZE, *Angew. Chem.* **79**, 723 [1967].

- ⁸ H. W. ROESKY, *Angew. Chem.* **79**, 724 [1967].
- ⁹ H. W. ROESKY, G. HOLTSCHNEIDER u. H. H. GIÈRE, *Z. Naturforsch.* **25b**, 252 [1970].
- ¹⁰ E. NIECKE, O. GLEMSE u. H. THAMM, *Chem. Ber.* **103**, 2864 [1970].
- ¹¹ E. KÜHLE u. E. KLAUKE, *DBP* 1 187 627 [1962].
- ¹² P. E. FROHBERGER, E. KLAUKE u. E. KÜHLE, *DBP* 1 222 047 [1966].
- ¹³ T. L. CHARLTON u. R. G. CAVELL, *J. chem. Soc. (A)* [London] 379 [1970].
- ¹⁴ R. KEAT, *J. chem. Soc. (A)* [London] 2732 [1970].
- ¹⁵ R. G. CAVELL, T. L. CHARLTON u. W. SIM, *J. Amer. chem. Soc.* **93**, 1130 [1971].

$^{59}\text{Co-NMR-spektroskopische Untersuchungen an [Co(NO)}_2\text{X(PZ}_3\text{)]-Komplexen}^*$

$^{59}\text{Co NMR Spectroscopic Investigations of [Co(NO)}_2\text{X(PZ}_3\text{)] Complexes}^*$

DIETER REHDER und JÖRN SCHMIDT

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **27 b**, 625–630 [1972]; eingegangen am 17. März 1972)

Dinitrosyl-kobalt-halogenid-Komplexe, $^{59}\text{Co-NMR-Verschiebung}$, π -Akzeptorvermögen von Phosphinen

$^{59}\text{Co-nmr-spectroscopic investigations of solutions of the complexes [Co(NO)}_2\text{X(PZ}_3\text{)]}^*$ in CH_2Cl_2 lead to relations between the chemical shift τ_{Co} and bonding parameters of the Co-X-bond and the Co-PZ₃-bond, respectively. With decreasing chemical shift, covalency of the Co-X-bond is increasing in the order $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Regarding the PZ₃ ligands, τ_{Co} is a measure of the π -acceptor ability of PZ₃, which increases in the order $\text{PPh}_3 \sim \text{PPh}_2\text{Z} \sim \text{PPhCl}_2 < \text{alkylphosphine} \sim \text{phenylalkylphosphine} \sim \text{phosphines containing NR}_2\text{-groups} < \text{phosphines containing OR-groups}$. The different π -acceptor abilities are explained by varying Z-P-interaction.

$^{59}\text{Co-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden seit Arbeiten von GRIFFITH und ORGEL}^1$ mehrfach bei der Diskussion von Bindungsfragen in Co-Komplexen verwendet. Die chemischen Verschiebungen an oktaedrischen Co(III)-Komplexen korrelieren, wie in einer Reihe von Arbeiten ^{2–9} gezeigt wurde, mit einigen Ausnahmen geradlinig mit der jeweils langwelligsten Bande im Elektronenspektrum. Die Messung chemischer Verschiebungen gestattet somit – zumindest bei Komplexen mit O_h -Symmetrie – die Einordnung von Liganden in die spektroskopische Reihe. Auch eine Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und der Summe der Elektronen-

negativitäten der direkt an das Co gebundenen Ligandenatome wird beschrieben ⁵. LUCKEN et al. ¹⁰ diskutieren einen Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und π -Akzeptorvermögen der Liganden NO^+ , CO und PF_3 in zahlreichen nicht-oktaedrischen Co-Komplexen mit Co in niederen Oxidationsstufen. Ein Versuch, die chemische Verschiebung an $^{55}\text{Mn-Komplexen}$ durch Korrelation mit GRAHAMs σ -Parametern ¹² in Verbindung mit dem Liganden- σ -Donorvermögen zu bringen, wird von ONAKA et al. beschrieben ¹¹. Schließlich werden Zusammenhänge zwischen $^{55}\text{Mn-chemischer Verschiebung}$ und Ligandenfeldstärke bei Mn-Komplexen ¹³

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. REHDER, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg-13, Papendamm 6.

* X = Cl, Br, J; Z = H, Alkyl (R), OR, NR_2 , Cl, CN, Phenyl (Ph), substituiertes Phenyl, Vinyl.