Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen, XXVIII¹

³¹P-NMR-Spektren von Phosphor(V)-nitrid-chloriden und Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden

³¹P NMR Spectra of Phosphorus(V)-nitride-chlorides and Phosphorus(V)-sulfur(VI)-nitride-chlorides

WOLFGANG HAUBOLD und EKKEHARD FLUCK

Institut für anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 b, 368—376 [1972]; eingegangen am 23. Dezember 1971)

Preparation and properties of linear and branched phosphorus nitride chlorides with chlorosulfonylimide endgroups are described.

The nmr spectra of phosphorus(V) nitride chlorides and phosphorus(V) sulfur(VI) nitride chlorides are compared and discussed. Chemical shifts $\delta^{31}\text{P}$ and $\delta^{19}\text{F}$, structure of resonance signals and coupling constants are tabulated.

In einer früheren Arbeit² hatten wir u. a. den Einfluß der Kettenlänge auf die chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ der Glieder kettenförmiger Phosphor-Stickstoff-Verbindungen untersucht, die aus den Struktureinheiten

aufgebaut waren. Inzwischen konnte diese Verbindungsklasse um Vertreter erweitert werden, die zusätzlich die Struktureinheiten

sowie die Chlorsulfonylimid-Endgruppe

enthalten.

Die Darstellung der erstgenannten Verbindungen wurde von BECKE-GOEHRING und Mitarbb. beschrieben³, Verbindungen mit der Chlorsulfonylimid-Endgruppe entstehen bei der Umsetzung salzartig gebauter Phosphornitridchloride mit Amidosulfonsäurechlorid.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. FLUCK, Institut für Anorgan. Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Schellingstr. 26.

Darstellung von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden

Phosphoniumchloride, deren Kationen noch mindestens 1 Chloratom als Ligand enthalten, reagieren mit unsubstituierten Amiden unter Abspaltung von Chlorsauerstoff und unter Ausbildung einer P=N-Doppelbindung. Diese zur Klasse der Kirsanov-Reaktionen gehörende Umsetzung wurde zur Darstellung einer ganzen Reihe von Phosphornitridchloriden mit Chlorsulfonylimid-Endgruppen verwendet, deren Bildung durch die Reaktionsgleichung (1) beschrieben wird:

	R ¹	R ²
I	Cl	Cl
II	CH ₃	CH ₃
III	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
IV	Cl	N=PCl ₃
V	Cl	N=PCl ₂ —N=PCl ₃
VI	Cl	N=PCl(N=PCl ₃) ₂
VII	Cl	N=P(C ₆ H ₅) ₂ Cl
VIII	Cl	N=CCl—N=PCl ₃
IX	Cl	N=C(N=PCl ₃) ₂

Die Verbindung I entsteht auch bei der Einwirkung von PCl₅ auf Amidosulfonsäure⁴. II, III und V sind bei Zimmertemperatur Öle, IV schmilzt bei 62—65°, VI bei 48—51° und IX bei 111—115°. Im Falle der Darstellung von VII und VIII wurde nicht von den Phosphoniumchloriden, sondern von den entsprechenden Hexachlorophosphaten ausgegangen, so daß neben den Verbindungen VII und VIII jeweils Cl₃P=N—SO₂Cl (I) gebildet wurde, das nicht vollkommen abgetrennt werden konnte. Bei der Darstellung ist zu beachten, daß sich die farblosen, wenig feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen bei Temperaturen zwischen 100 und 200 °C — in meist eindeutiger Weise⁵ — zersetzen.

Verbindung	Summenformel		% P	% N	% S	% Cl	% C	% H	Mol.-Gew.
III	PNSO ₂ Cl ₂ C ₁₂ H ₁₀	gef.		4,0		20,6	43,1	2,9	331
		ber.		4,2		21,2	43,1	3,0	334
IV	P ₂ N ₂ SO ₂ Cl ₆	gef.	14,1	7,66	8,82	57,8			368
		ber.	16,9	7,63	8,73	58,0			367
V	P ₃ N ₃ SO ₂ Cl ₈	gef.	18,7	8,05	6,6	58,2			470
		ber.	19,2	8,7	6,63	58,9			484
VI	P ₄ N ₄ SO ₂ Cl ₁₀	gef.	21,2	9,25	5,0	59,1			641
		ber.	20,7	9,4	5,3	59,2			599
IX	P ₃ N ₄ SO ₂ Cl ₉ C	gef.	17,1	10,2	5,7	57,1	2,7	0,4	—
		ber.	17,1	10,3	5,9	58,6	2,2	0	544

Tab. 1. Analysendaten und Molekulargewichte von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden.

Als Beispiel für die Präparierung von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden sei die Darstellung von Cl₃P=N—P—N=SO₂Cl (IV) beschrieben. Die Vorschrift gilt sinngemäß auch für die Herstellung der übrigen Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Arbeitsvorschrift

Cl₃P=N—P—N=SO₂Cl (IV): 32,5 g (0,1 Mol) Hexachlorodiphosphazoniumchlorid, [Cl₃P=N=PCl₃]⁺Cl[−], das frei von Lösungsmittelresten ist und dem aus der Herstellung kein [Cl₃P=N=PCl₃][PCl₆] beige mengt sein darf, werden in 150–200 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert. Es werden 11,5 (0,1 Mol) H₂N—SO₂Cl, das frei von Amidoschwefelsäure ist, zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Danach ist die HCl-Entwicklung beendet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer abdestilliert. Die Badtemperatur soll 50 °C nicht überschreiten. Das zurückbleibende Öl verfestigt sich im Kühlschrank zu einer farblosen Kristallmasse. Ausbeute: 36,74 g (0,1 Mol), d. s. 100% d. Theorie. Eine sehr verlustreiche Umkristallisation aus wenig CCl₄ ist möglich, ohne daß dabei eine erkennbare höhere Reinheit erreicht wird. Fp. 60–63 °C.

NMR-Spektren von Phosphor(V)-nitrid-chloriden und Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden⁶

Tab. 2 enthält die chemischen Verschiebungen δ_{P} und gegebenenfalls δ_{F} sowie die Kopplungskonstanten von a) Phosphor-nitrid-chlorid-Kationen, b) den mit SO₂ daraus entstehenden Phosphorylverbindungen und c) den mit Amidosulfonsäurechlorid aus den entsprechenden Chloriden oder Hexachlorophosphaten gebildeten Chlorsulfurylimiden. Bei einer Reihe von Verbindungen erfuhren die früher von uns und anderen Autoren publizierten Werte durch genauere Messungen Korrekturen.

Kettenförmige und verzweigte Phosphor(V)-nitrid-chlorid-Kationen haben unabhängig davon, ob CN(Cl)-Gruppen in die Kette eingebaut sind oder nicht, chemisch und magnetisch äquivalente Endglie-

der. Auffallend ist der starke Einfluß den die CN(Cl)-Gruppe auf die chemische Verschiebung der Endglieder der Kationen hat. Die verhältnismäßig hohen positiven chemischen Verschiebungen von PN(Cl)-Mittelgruppen legen nahe, daß bei letzteren mesomere Grenzstrukturen wie z. B.

eine gewisse Bedeutung haben. Dadurch wird der Phosphoniumcharakter der Endgruppen verstärkt. Diese Interpretation findet ihre besondere Unterstützung durch die ganz ungewöhnlich hohen positiven chemischen Verschiebungen der zentralen P(Cl)N₃- bzw. P(N)₄-Mittelgruppen in den verzweigten Kationen, für die entsprechende Grenzstrukturen formuliert werden können. Daß die chemische Verschiebung der Cl₃PN-Endgruppen mit wachsender Zahl in einem Kationen positiver wird, ist zu erwarten, da sich die positive Ladung des gesamten Ions, die einen bestimmten Verschiebungsbeitrag in Richtung niedrigerer Feldstärke verursacht, auf eine zunehmende Zahl von Phosphor-Atomen verteilt wird.

Wie Tab. 3 sofort erkennen läßt, wird beim Übergang von der Phosphorylverbindung (X=O) zum =N—SO₂Cl-Derivat immer eine Verschiebung des Resonanzsignals nach niedrigeren Feldstärken wie es nach der obigen Argumentation zu erwarten ist, beobachtet. Eine Ausnahme bilden lediglich die Phosphinsäurederivate.

In einer systematischen Untersuchung der Kopplungskonstanten von Phosphor-Stickstoff-Verbindun-

gen des Typs $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{P}-\text{N}=\text{P}- \\ | \quad | \end{array}$ haben wir auf die starke Abhängigkeit der Kopplungskonstanten J_{PNP}

a) Chemische Verschiebungen δ_{P} von Phosphor-nitrid-chlorid-Kationen.

	δ_{P} [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	Lit.
$\begin{array}{c} \text{Cl}^{\oplus} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	- 87	Singulett		7
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 21	Singulett		8
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	- 42	nicht aufgelöst		9
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	- 16	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 7	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 38,5	Singulett		11
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 12	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 45	8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl}^{\oplus} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 14	Triplett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 45	
$\begin{array}{c} \text{Cl}^{\oplus} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 33	Singulett		11
$\begin{array}{c} \text{Cl}^{\oplus} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \diagup \\ \text{Cl} \quad \text{C}=\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 6,2	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 32	12

Tab. 2.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	Lit.
+ 27	Quartett	$^2J_{\text{PNP}}$ 32
+ 39	Quintett	$^2J_{\text{PNP}}$ 29	13
+ 4,0	Dublett	$^2J_{\text{PNP}}$ 29	

b) Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ von Phosphor(V)-oxy-nitrid-chloriden.

- 2,2	Singulett		8
- 62,8	Singulett		8
- 42,5	Singulett		8
+ 0,1	Dublett	$^2J_{\text{PNP}}$ 18	8
+ 14,2	Dublett	$^2J_{\text{PNP}}$ 18	

Tab. 2.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	Lit.
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	- 29	nicht aufgelöst		9
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 8,7	Dublett	$^2J_{\text{PNP}}$ 3	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 23,8	Dublett	$^4J_{\text{PNCNPO}}$ 9	11
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 0,1	Dublett	$^4J_{\text{PNCNP}}$ 9	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 6,0	Dublett	$^2J_{\text{PNP}}$ 31,0–31,5 $^4J_{\text{PNPNPO}} < 3$	8
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 20,0	Dublett von Dubletts	$^2J_{\text{PNP}}$ 31 $^2J_{\text{PNPO}}$ 27,5	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 13,4	Dublett	$^2J_{\text{PNPO}}$ 27,5 $^4J_{\text{PNPNPO}} < 3$	
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	- 17	Dublett	$^4J_{\text{PNCNP}}$ 9,5	11
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \text{Cl} \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	- 2,1	Triplett	$^4J_{\text{PNCNP}}$ 9,5	

Tab. 2.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	Lit.
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \quad \text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $	+ 1,9	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 25 (${}^4J_{\text{PNPNPO}} < 1,5$)	8
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \quad \text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $	+ 29,6	Dublett von Triplets	${}^2J_{\text{PNPO}}$ 29,5 ${}^2J_{\text{PNP}}$ 24,5	
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \\ \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N} \quad \text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array} $	+ 13,6	Dublett	${}^2J_{\text{PNPO}}$ 30 (${}^4J_{\text{PNPNPO}} < 2$)	

c) Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ und $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten von Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	Kopplungs- konstante J_{PF} [Hz]	Lit.
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	- 21,0					
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	- 59,2					
$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	- 36,5					14
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{F} \\ \\ \text{Cl} \end{array} $	- 20,8			- 138	J_{PNSF} 3,8	10

Tab. 2.

	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	Struktur des Resonanzsignals	Kopplungskonstante J_{PP} [Hz]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	Kopplungs- konstante J_{PF} [Hz]	Lit.
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 11,0	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 32			15
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 7,0	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 32			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 10,1	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 35			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{F} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 6,8	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 35	- 136,5	J_{PNSF} 2,0	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	- 8,3	nicht aufgelöst				
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 5,2	Dublett	${}^2J_{\text{PNP}}$ 11			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 30,0	Dublett	${}^4J_{\text{PNCNP}}$ 11			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	- 4,0	Dublett	${}^4J_{\text{PNCNP}}$ 11			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	- 10,0	Dublett von Dubletts	${}^2J_{\text{PNP}}$ 35 ${}^4J_{\text{PNPNPNS}}$ 5,5			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 13,2	Dublett von Dubletts	${}^2J_{\text{PNPNNS}}$ 38,5 ${}^2J_{\text{PNP}}$ 35			
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl} \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	+ 9,7	Dublett von Dubletts	${}^2J_{\text{PNS}}$ 38,5 ${}^4J_{\text{PNPNNS}}$ 5,5			

Tab. 2.

	X=O	N-SO ₂ Cl	N-SO ₂ F
PX	- 2,2	- 21,0	- 20,8
PNPX	+ 0,1	- 11,0	- 10,0
PNPX	+ 14,2	+ 7,0	+ 6,8
PNPNPX	- 6,0	- 10,0	
PNPNPX	+ 20,0	+ 13,2	
PNPNPX	+ 13,4	+ 9,7	
PNCNPX	- 23,8	- 30,0	
PNCNPX	- 0,1	- 4,0	
PN>PNPX	+ 1,9	- 0,9	
PN>PNPX	+ 29,6	+ 26,4	
PN>PNPX	+ 13,6	+ 12,6	
PN>CNPX	- 17,0	- 23,0	
PN>CNPX	- 2,1	- 4,2	

Tab. 3. Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$ [ppm] von Phosphor(V)-nitrid-chloriden und Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden. Es sind die Skelette der Verbindungen verzeichnet. Phosphor und Kohlenstoff haben die Oxidationszahl +5 bzw. +4. Wenn nicht anders angegeben, ist das Formelbild durch Chlorliganden zu ergänzen.

von den Substituenten an den Phosphoratomen hingewiesen. Mit zunehmend elektronegativer Beladung der Phosphoratom wird der Winkel P-N-P und damit die Kopplungskonstante J_{PNP} größer¹⁶.

Vergleicht man in Tab. 4 die Kopplungskonstanten J_{PNP} zwischen nichtäquivalenten Phosphoratomen in den in dieser Arbeit betrachteten Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden mit den entsprechenden Phosphorylverbindungen, d. h. substituiert man die =N-SO₂Cl-Gruppe durch das Sauerstoffatom, so beobachtet man ausnahmslos eine Verkleinerung der Kopplungskonstanten. Dieser Effekt ist primär auf die gleiche Ursache zurückzuführen, wie im Falle der früher untersuchten Phosphazoverbindungen, nämlich auf einen stark elektronenabziehen-

den Liganden, in diesem Falle die Gruppe =N-SO₂Cl. Die Wirkung dieser Gruppe wird be-

sonders deutlich durch die mesomeren Grenzstrukturen (d) und (e). Diese Interpretation wird erhärtet durch die weitere Vergrößerung der Kopplungskonstante J_{PNP} beim Ersatz der NSO₂Cl- durch die NSO₂F-Gruppe. Die Richtigkeit dieser Auffassung läßt sich weiter überprüfen an Hand der chemischen Verschiebungen.

	X=O	N-SO ₂ Cl	N-SO ₂ F	Cl (Kation)
PNPX	18	32	35	—
PNCNPX	9	11	—	—
P(C ₆ H ₅) ₂ NPX	3	11	—	7
PNPNPX	31	35	—	45,3
PNPNPX	27,5	38,5	—	45,3
PNPNPX	<3	5,5	—	—
PN>CNPX	9,5	11,5	—	—
PN>PNPX	25	28	—	32
PN>PNPX	30	36	—	32
PN>PNPX	<2	1-2	—	—

Tab. 4. Vergleich der Kopplungskonstanten J_{PNP} [Hz] von Phosphor(V)-oxy-nitrid-chloriden und Phosphor(V)-Schwefel(VI)-nitrid-chloriden. Siehe Erklärung zu Tab. 3.

¹ XXVII. Mitt.: E. FLUCK, P. J. RETUERT u. H. BINDER, Phosphorus, im Druck.

² E. FLUCK, Z. Naturforsch. **20b**, 505 [1965].

³ M. BECKE-GOEHRING, Fortschritte der chemischen Forschung **10**, 207 [1968]; weitere Literatur siehe dort.

⁴ A. V. KIRSANOV, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. **1950**, 426; C. A. **45**, 1503 [1951] und Zh. Obshch. Khim. **22**, 88 [1952]; C. A. **46**, 6984f [1952].

⁵ A. V. KIRSANOV, Zh. Obshch. **22**, 81 [1952]; C. A. **46**, 6984b [1952].

⁶ Alle $\delta^{31}\text{P}$ -Werte sind auf 85-proz. H₃PO₄, alle $\delta^{19}\text{F}$ -Werte auf CF₃COOH als Standard bezogen. Wir danken Herrn Dr. G. HECKMANN für die Aufnahme der NMR-Spektren.

⁷ M. BECKE-GOEHRING u. P. B. HORMUTH, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 105 [1969].

⁸ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1965.

⁹ M. BECKE-GOEHRING, W. HAUBOLD u. H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 120 [1964].

¹⁰ Siehe auch J. K. RUFF, Inorg. Chem. **6**, 2108 [1967].

¹¹ M. BECKE-GOEHRING u. D. JUNG, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 233 [1970].

¹² H. P. LATSCHA, W. HAUBOLD u. M. BECKE-GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 82 [1965].

¹³ A. SCHMIDPETER u. C. WEINGAND, Angew. Chem. **81**, 573 [1969].

¹⁴ W. HAUBOLD u. M. BECKE-GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 273 [1970].

¹⁵ H. P. LATSCHA, P. B. HORMUTH u. H. VOLLMER, Z. Naturforsch. **24b**, 1237 [1969].

¹⁶ E. FLUCK u. G. HECKMANN, Z. Naturforsch. **24b**, 953 [1969].