

hinderung erkennen) bis -75°C in Toluol nur ein Signal für die $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe ergibt^[7].

Die Höhe der Energiebarriere der N—N-Rotation wird bei (1) offenbar durch elektronische und nicht durch sterische Effekte beeinflußt. Dies wird dadurch deutlich, daß nur bei den Verbindungen (1d)–(1f) (sie besitzen die bei Aliphaten und Aromaten elektronenziehend wirkenden Liganden X = Cl, Br und C₆H₅) eine Rotationsbehinderung um die N—N-Bindung nachgewiesen werden kann. Außerdem steigen die ΔG_T[‡]-Werte parallel zur Zunahme des (–I)-Effektes der Liganden X = Cl, Br und C₆H₅.

Eingegangen am 22. Februar 1971 [Z 382]

- [1] O. J. Scherer u. R. Schmitt, *J. Organometal. Chem.* **16**, P11 (1969).

[2] O. J. Scherer u. W. Janßen, *Chem. Ber.* **103**, 2784 (1970).

[3] H. Bock, *Z. Naturforsch.* **17b**, 423 (1962); der Autor erhielt die Verbindung erstmals durch Gasphasenreaktion zwischen *N,N'*-Dimethylhydrazin und Dimethyldichlorsilan; ¹H-NMR-Daten sind nicht angegeben.

[4] a) G. J. Bishop, B. J. Price u. I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* 1967, 672; b) J. R. Fletcher u. I. O. Sutherland, *ibid.* 1969, 706; c) M. J. S. Dewar u. W. B. Jennings, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 3655 (1969); d) J. E. Anderson, D. L. Griffith u. J. D. Roberts, *ibid.* **91**, 6371 (1969); e) M. J. S. Dewar u. W. B. Jennings, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 339.

[5] Zur Problematik der N-Inversion: a) H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 219 (1970); b) A. Rauk, L. C. Allen u. K. Mislow, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 400 (1970); c) J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970).

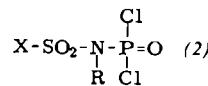
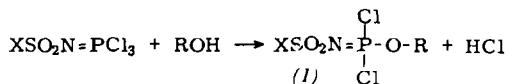
[6] H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß u. W. Faißt, *Org. Magnetic Resonance* **1**, 147 (1969).

[7] Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei rascher N-Inversion eine behinderte Si—N-Rotation nicht auffindbar, wenn die Verbindung in der *gauche*-Form (CH_3 -Ligand ekliptisch zu Cl) vorliegt.

Eine neue Umlagerung an der (P=N)-Doppelbindung^[1]

Von Herbert W. Roesky und Walter Grosse Böwing¹⁾

N-Fluorsulfonyl- oder *N*-Chlorsulfonyl-iminophosphorsäuretrichloride reagieren mit äquimolaren Mengen Methanol oder Äthanol in Methylenechlorid zu *N*-Halogen-sulfonyl-iminophosphorsäurealkylester-dichloriden (1).



	Kp°C/Torr)	Ausb. (%)
(1a): X = F; R = CH ₃	(2a): 29/0.1	90
(1b): X = F; R = C ₂ H ₅	(2b): 31/0.01	95
(1c): X = Cl; R = CH ₃	(2c): 58/0.01	95
(1d): X = Cl; R = C ₂ H ₅	(2d): 68/0.01	80

Die Verbindungen (1) sind mit hoher Ausbeute zugänglich, lassen sich aber nicht unzersetzt destillieren. Sie konnten durch ihre NMR-Spektren und Elementaranalysen charakterisiert werden. Für (1a) und (1b) wird keine ^1H - ^{19}F -Kopplung beobachtet. Aus den ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren erhält man für (1a) folgende Daten:

[*] Univ.-Doz. Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. W. Grosse Böwing
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

$\delta_H = -4.46$ ppm (Dublett), $J_{H-P} = 17.5$ Hz, $\delta_F = -58.7$ ppm (Dublett), $J_{F-P} = 4.5$ Hz.

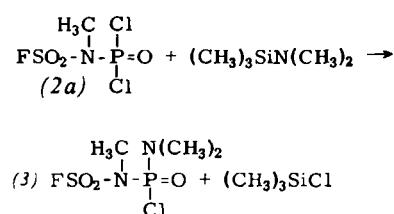
Bei der Alkoholyse von Iminophosphorsäuretrichloriden wurde bisher keine Wanderung der Alkylgruppe beobachtet^[2].

Erhitzt man die Verbindungen (1) in Diäthyläther oder Dioxan, so lagern sie sich zu *N*-Halogensulfonyl-*N*-alkylaminophosphorsäuredichloriden (2) um. Die Verbindungen (2a) bis (2d) sind farblose Flüssigkeiten, die im Gegensatz zu den Isomeren (1) im Ölpumpenvakuum unzersetzt destillierbar sind. Für (2a) beobachtet man eine Kopplung zwischen ^{19}F und ^1H von 1.2 Hz. Aus den NMR-Spektren erhält man für (2a): $\delta_{\text{H}} = -3.77$ Hz (2 Dubletts), $J_{\text{H}-\text{P}} = 10.8$ Hz, $\delta_{\text{F}} = -52.9$ ppm (2 Quadrupletts), $J_{\text{F}-\text{P}} = 4.5$ Hz, $\delta_{\text{P}} = -6.2$ ppm (2 Quadrupletts) [Standard: $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ oder CFCl_3 , oder 85-proz. H_3PO_4 extern]. Die Strukturen der Chlorsulfonylderivate konnten massenspektrometrisch bestätigt werden. Man beobachtet für (2c) neben dem Molekülion 245 (6%) charakteristische Bruchstücke bei $m/e = 244$ [$\text{FSO}_2\text{NCH}_2\text{POCl}_2$ (6%)], 210 [$\text{FSO}_2\text{NCH}_3\text{POCl}$ (100%)], 146 [$\text{NCH}_3\text{POCl}_2$ (91%)], 130 [NCH_3PCl_2 (36%)], 128 [$\text{CISO}_2\text{NCH}_3$ (26%)] und 117 [POCl_2 (74%)].

In den IR-Spektren lassen sich die ($P=N$)-Valenzschwingung in (1a) und die ($P=O$)-Valenzschwingung in (2a) unterscheiden. Für (2a) erhält man: ca. 2960 s⁻¹, 1450 sst, 1425 sst, 1290 sst, 1220 sst, 1050 sst, 910 sst, 805 sst, 695 sst, 600 sst, 560 sst, 530 st, 515 sst, 455 m, 400 st (cm^{-1}).

Die beschriebene Reaktion lässt sich auf andere ($P=N$)-Doppelbindungen übertragen.

Die Verbindungen (2) lassen sich nicht aus *N*-Halogen-sulfonylalkylaminen und Phosphoryltrichlorid in Gegen-wart eines tertiären Amines darstellen. Die Verbindung (2a) reagiert im Molverhältnis 1:1 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Das Produkt (3) destilliert unzersetzt bei $59^\circ\text{C}/0.01$ Torr.



Herstellung von (2a):

0.1 mol $\text{FSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ werden in 500 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man kühlt den Kolben mit Eis und läßt langsam unter Röhren 0.1 mol CH_3OH verdünnt mit 250 ml CH_2Cl_2 zutropfen. Nach der Zugabe kocht man eine Stunde unter Rückfluß, damit die HCl-Abspaltung vollständig wird. Anschließend wird Diäthyläther (50 ml) zugegeben und etwa 20 min unter Rückfluß erhitzt. Äther und CH_2Cl_2 werden im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Ölumpenvakuum destilliert. Ausbeute: 21 g (90%). Als Nebenprodukt entsteht (2b).

Eingegeben am 2. März 1971 [Z 383]

- [1] 63. Mitteilung über Phosphorverbindungen. – 62. Mitteilung: H. W. Roesky u. L. F. Grimm, Chem. Commun., im Druck.
 [2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag Stuttgart 1964, Bd XII/2, S. 528.