

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen (3a), (3b) und (4a)–(4m).

	OR ¹	Ar	R ²	R ⁴	R ⁶	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]
(3a)		<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	43	130–132
(3b)		[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	41	221–223
(4a)	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	47	135–136
(4b)	OC ₃ H ₇ –(n)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	53	123–124
(4c)	OCH ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	21	137–139
(4d)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	33	121–123
(4e)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	8	134–136
(4f)	OCH ₃	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	59	147–149
(4g)	OC ₆ H ₁₁ [b]	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	24	171–172
(4h)	OC ₂ H ₅	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64	149–151
(4i)	OCH ₃	[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	23	203–205
(4j)	OC ₂ H ₅	[c]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	45	198–200
(4k)	OC ₂ H ₅	[c]	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	35	217–219
(4l)	OCH ₃	[c]	C ₆ H ₅	[d]	C ₆ H ₅	12	249–251
(4m)	OC ₂ H ₅	[c]	C(CH ₃) ₃	[d]	C(CH ₃) ₃	3.5	237–239

[a] Analysenreine Substanz. Ausbeute nicht optimiert.

[b] Cyclohexyloxy.

[c] 2-Methyl-4-nitrophenyl.

[d] 2'-Methyl-4'-nitro-4-biphenyl.

In kleinen Mengen (Ausbeuten um 5%) entstehen aus λ^3 -Phosphorinen, die in 4-Stellung einen Phenylrest tragen, in Gegenwart von überschüssigem 2-Methyl-4-nitrobenzoldiazonium-tetrafluoroborat auch zweifach arylierte λ^5 -Phosphorine (5); sie wurden auch aus (4) und dem Diazoniumsalz (2) unter Stickstoffentwicklung gebildet, so daß (4) sicher Zwischenprodukt ist.

Die neue Synthese ist sehr variationsfähig. In ihrem Verlauf erinnert sie an die Bildung von Jodbenzol aus Arendiazoniumsalzen und Jodid-Ionen, wobei anstelle des leicht polarisierbaren und oxidierbaren Jodids das λ^3 -Phosphorin tritt. Die Konstitution der neuen Verbindungen ist durch ihre Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten gesichert. 1-Methoxy-1,2,4,6-tetraphenyl- λ^5 -phosphorin haben bereits Märkl et al.^[4] aus 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat mit Phenylphosphan und Methanol erhalten.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen (3a) und (3b), da sie zu den ersten 1-Fluor- λ^5 -phosphorinen^[5] gehören. Für (3a) z. B. fanden wir folgende NMR-Daten in C₆D₆: ¹H-NMR (TMS intern): neben Multipl. der aromatischen Protonen δ =8.01 ppm (2 H/q, J_{H-P} =33 Hz; J_{F-H} =6 Hz); ¹⁹F-NMR (CFCl₃ extern): δ =25.6 ppm (Sext., J_{F-P} =1115 Hz; J_{F-H} =5.5 Hz); ³¹P-NMR (85% H₃PO₄ extern): δ =48.98 ppm (2 m, J_{F-P} =1113 Hz).

1-Aryl-1-fluor-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (3)

1 mmol (1) wird in 20 ml trockenem Dimethoxyäthan gelöst. Unter Rühren und mäßiger Kühlung gibt man 1 mmol (2) portionsweise zu. Die unter N₂-Entwicklung gebildeten tief-farbig 1-Fluor- λ^5 -phosphorine (3) lassen sich durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit

Benzol/Petroläther (1:1) als Laufmittel isolieren und aus Methanol oder Äthanol umkristallisieren.

1-Alkoxy-1-aryl-2,4,6-trisubstituierte λ^5 -Phosphorine (4)

1 mmol (1) wird in 15 ml trockenem Benzol und 10 ml des gewünschten Alkohols gelöst. Reaktion und Aufarbeitung der ebenfalls stark farbigen 1-Alkoxy- λ^5 -phosphorine (4) erfolgen wie oben.

Eingegangen am 11. September 1972 [Z. 717 b]

Reaktion von ClF₅ mit OF₂: Darstellung und Eigenschaften von Chloroxidtrifluorid und zur Existenz von Chloroxidpentafluorid^[1]

Von Klaus Züchner und Oskar Glemser^[*]

ClF₅- und OF₂-Gas reagieren unter Bestrahlung in einem Quarzgefäß zu weißem, kristallinem [ClOF₂]₂⁺[SiF₆]₂²⁻, das unter dem eigenen Druck bei 50.5°C schmilzt. Dabei dissoziiert dieses Produkt in ClOF₃ und SiF₄, die beide in der Gasphase IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen wurden. Beim Abkühlen bildet sich [ClOF₂]₂⁺[SiF₆]₂²⁻ zurück, das auch aus ClOF₃ und SiF₄ bei Raumtemperatur entsteht.

Chloroxidtrifluorid ClOF₃ (1), vor kurzem auf anderem Wege dargestellt^{[2][**]}, wurde durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und ¹⁹F-NMR-Spektren charakterisiert^[**]. Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): ³⁷ClOF₂⁺ (30), ³⁵ClOF₂⁺ (100); ³⁷ClF₂⁺ (0.8), ³⁵ClF₂⁺ (2.8); ³⁷ClOF⁺ (25.6), ³⁵ClOF⁺ (78.9); ³⁷ClO₂⁺ (1.1), ³⁵ClO₂⁺ (2.2); ³⁷ClF⁺ (2.6), ³⁵ClF⁺ (7.8); ³⁷ClO⁺ (11.1), ³⁵ClO⁺ (32.8); ³⁷HCl⁺

[*] Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Phys. K. Züchner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[**] Anmerkung bei der Korrektur (26. 10. 1972): Inzwischen ist eine Serie von Arbeiten über ClOF₃ publiziert worden: D. Pilipovich, C. B. Lindahl, C. J. Schack, R. D. Wilson u. K. O. Christe, Inorg. Chem. 11, 2189 (1972); D. Pilipovich, H. H. Rogers u. R. D. Wilson, ibid. 11, 2192 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2196 (1972); C. J. Schack, C. B. Lindahl, D. Pilipovich u. K. O. Christe, ibid. 11, 2201 (1972); K. O. Christe, C. J. Schack u. D. Pilipovich, ibid. 11, 2205 (1972); K. O. Christe u. E. C. Curtis, ibid. 11, 2209 (1972); K. O. Christe, E. C. Curtis u. C. J. Schack, ibid. 11, 2212 (1972).

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] K. Dimroth u. W. Städe, Angew. Chem. 80, 966 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 881 (1968).

[3] K. Dimroth, A. Hettche, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 81, 784 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 770 (1969).

[4] G. Märkl, A. Merz u. H. Rausch, Tetrahedron Lett. 1971, 2989.

[5] H. Kanter, Diplomarbeit, Universität Marburg 1972; H. Kanter u. K. Dimroth, Angew. Chem. 84, 1145 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 12 (1972).

(0.6), $^{37}\text{Cl}^+$ (2.8), $^{35}\text{HCl}^+$ (2.4), $^{35}\text{Cl}^+$ (8.9); HF^+ (2.8), F^+ (2.2); O^+ (1.5). ^{19}F -NMR (CFCl_3 als externer Standard): $\delta_{\text{ClF}} = 253$ ppm. In Tabelle 1 sind die Schwingungsspektren mit der versuchsweisen Zuordnung der Banden unter Annahme von C_s -Symmetrie des Moleküls aufgeführt. Wir halten unsere Zuordnung für wahrscheinlicher als die von Bougon et al.^[2], die C_{3v} -Symmetrie annahmen.

(0.6), $^{35}\text{ClOF}_4^-$ (1.8); $^{37}\text{ClF}_4^-$ (1.0), $^{35}\text{ClF}_4^-$ (2.9); $^{37}\text{ClOF}_3^-$ (1.1), $^{35}\text{ClOF}_3^-$ (3.3); $^{37}\text{ClF}_3^-$ (8.7), $^{35}\text{ClF}_3^-$ (28.3); $^{37}\text{ClOF}_2^-$ (32.6), $^{35}\text{ClOF}_2^-$ (100.0); $^{37}\text{ClO}_3^-$ (15.2), $^{35}\text{ClO}_3^-$ (50.0); $^{37}\text{ClF}_2^-$ (28.3), $^{35}\text{ClF}_2^-$ (95.7); $^{37}\text{ClOF}^-$ (8.7), $^{35}\text{ClOF}^-$ (23.9); $^{37}\text{ClF}^-$ (3.3), $^{35}\text{ClF}^-$ (11.9); $^{37}\text{ClO}^-$ (0.7), $^{35}\text{ClO}^-$ (2.2); F_2^- (52.2); $^{37}\text{Cl}^-$ (56.5), $^{35}\text{Cl}^-$ (193.5); F^- (>100); O^- (>100).

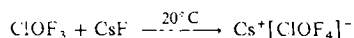
Tabelle 1. Schwingungsspektren von ClOF_3 (1).

Raman (flüssig) [cm^{-1}]			IR (gasförmig) [cm^{-1}]		Zuordnung	
1233	m	p	1370	s	$\nu_2 + \nu_7$	A''
			1226	st	ν_1	A'
			1216	m	ν_1	A'
			1165	s	$\nu_7 + \nu_3$	A''
			1155	s	$\nu_5 + \nu_7$	A''
			980	s	$\nu_4 + \nu_5$	A'
			900	s	$\nu_4 + \nu_6$	A'
695	st	p	730	Sch, s	$\nu_4 + \nu_9$	A''
			697	Sch, m	ν_2	A'
			(684) [a]		ν_3	A'
			676	sst	ν_7	A''
			500	m	ν_4	A'
498	Sch, m	dp?	478	m	ν_5	A'
467	Sch, s	p	400	s	ν_6	A'
406	sst	p?	325	m	ν_8	A''
320	s	dp	230	s	ν_9	A''
230	m	dp				

[a] Ermittelt aus Kombinations-Schwingung.

Wir haben (1) sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen umgesetzt. Mit AsF_5 , SbF_5 und SiF_4 erhält man die weißen Salze $[\text{ClOF}_2]^+[\text{AsF}_6]^-$, $[\text{ClOF}_2]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ und $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$. Die beiden erstgenannten Verbindungen bilden sich auch aus $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$ durch Reaktion mit AsF_5 bzw. SbF_5 bei Raumtemperatur unter Abgabe von SiF_4 . Die Raman-Spektren der das $[\text{ClOF}_2]^+$ -Ion enthaltenden Salze stimmen mit den in der Literatur angegebenen^[3] überein. Als Beispiel seien das Hexafluoroarsenat und das neue Hexafluorosilicat angeführt. Raman-Spektrum [cm^{-1}] von $[\text{ClOF}_2]^+[\text{ClOF}_2][\text{AsF}_6]^-$ (Werte in Klammern:^[3]): ν_1 1335 (1332), ν_1 1325 (1321); ν_2 763 (760); ν_3 513 (511); ν_4 410 (408); ν_5 700 (725); ν_6 nicht beobachtet. $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$: ν_1 1333, ν_1 1324; ν_2 728; ν_3 521; ν_4 428; ν_5 nicht beobachtet; ν_6 383.

Mit dem Fluorid-Ion als Lewis-Base bildet sich aus (1) das bisher unbekannte Oxotetrafluorochlorat-Ion $[\text{ClOF}_4]^-$ nach



Die Banden im Raman-Spektrum [cm^{-1}] des $[\text{ClOF}_4]^-$ -Ions wurden nach einem Vorschlag für die Zuordnung der Banden im Spektrum von XeOF_4 ^[4] wie folgt zugeordnet: ν_1 1202 (s); ν_2 455 (sst); ν_3 410 (st); ν_4 349 (sst); ν_5 —; ν_6 285 (m); ν_7 —; ν_8 —; ν_9 204 (s).

Wird die photochemische Reaktion von ClF_5 und OF_2 in einem Nickelgefäß mit Saphirfenster durchgeführt, so entsteht als Hauptprodukt ClOF_3 (1), daneben in geringem Anteil ClOF_5 (2), das aber noch nicht rein isoliert werden konnte. Im Massenspektrum (negative Ionen!) des Reaktionsprodukts treten die Fragmente $^{37}\text{ClOF}_4^-$, $^{35}\text{ClOF}_4^-$, $^{37}\text{ClOF}_3^-$ und $^{35}\text{ClOF}_3^-$ auf, die nur von (2) stammen können, da das Spektrum des reinen (1) diese Ionen nicht aufweist. Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): $^{37}\text{ClOF}_4^-$

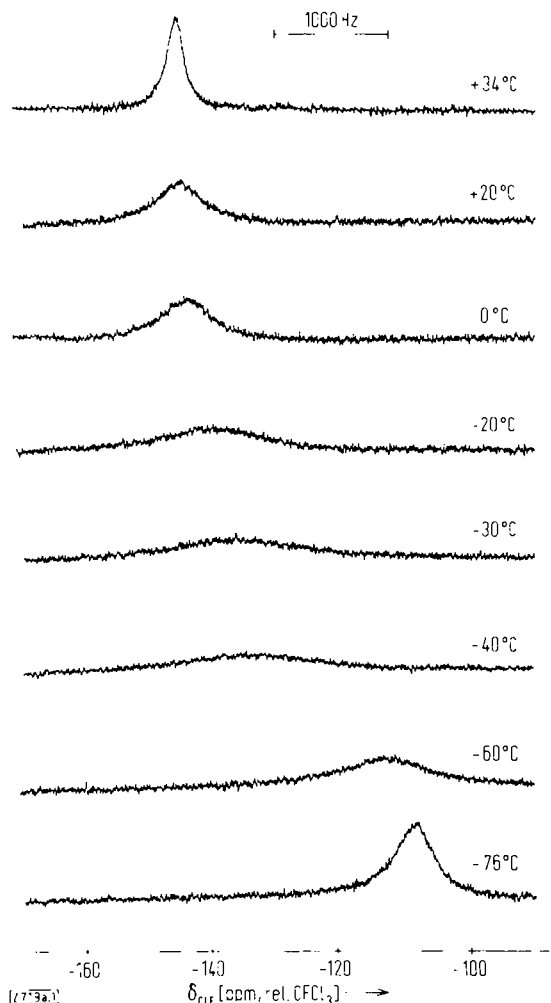


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum von ClOF_5 (2) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums war schwierig, da noch ungeklärte Austauscheffekte zu starken Linienverbreiterungen führten, die im Spektrometer nicht aufgelöst wurden. Das beste Spektrum zeigte bei Raumtemperatur ein breites Signal bei -146 ppm (gegen CFCl_3 , extern; Halbwertsbreite 180 Hz), das sich bei Temperaturniedrigung verbreiterte und bei -30°C fast verschwunden war (Abb. 1). Bei -76°C trat ein neues Signal bei -103 ppm auf (Halbwertsbreite 480 Hz). Die Probe enthielt noch ClF_5 , das durch ein scharfes Dublett bei -256 ppm identifiziert wurde^[5]. Wir vermuten, daß bei -76°C die Platzwechsellvorgänge in ClOF_5 so langsam sind, daß man die verschieden gebundenen F-Atome unterscheiden kann. Nimmt man für die Molekülstruktur eine tetragonale Bipyramide an, dann rührt das Signal bei -103 ppm von den vier äquivalenten F-Atomen in äquatorialer Position her. Das Signal des axialen F-Atoms konnte nicht beobachtet werden, da die durch Kernquadrupolwechselwirkungen sehr breiten Linien sich über einer viermal größeren Grundlinie mit nur $1/4$ der Fläche aufspannen sollten. Bei Raumtemperatur sind durch raschen Platzwechsel alle F-Atome äquivalent und zeigen nur ein Signal bei -146 ppm.

Arbeitsvorschrift:

Ein 1:1-Gemisch von ClF_5 ^[6] und OF_2 ^[6] (500 Torr) wird in einem 3 l-Quarzkolben 48 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wird in eine Quarzfalle kondensiert und bei -78°C im Hochvakuum von ClF_5 , OF_2 und flüchtigeren Produkten befreit. In der Falle bleibt weißes, kristallines $[\text{ClOF}_2]_2^+[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Analog verfährt man bei Verwendung eines Nickelkolbens (31), wobei die Reaktionsprodukte in eine KEL-F-Falle kondensiert werden.

Eingegangen am 18. Januar 1971, in erweiterter und veränderter Fassung am 18. September 1972 [Z. 719 a]

[1] Nach einem Vortrag von K. Züchner auf dem IV. Europäischen Fluorsymposium in Ljubljana, Jugoslawien, am 28. August 1972.

[2] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. A. Acad. Sci. Paris C 271, 1366 (1970).

[3] R. Bougon, J. Isabey u. P. Plurien, C. R. Acad. Sci. Paris 273, 415 (1971).

[4] G. M. Begun, W. H. Fletscher u. D. F. Smith, J. Chem. Phys. 42, 2236 (1965).

[5] D. Pilipovich, W. Maya, E. A. Lawton, H. F. Bauer, D. F. Sheehan, N. N. Ogimachi, R. D. Wilson, F. C. Gunderloy jr. u. V. E. Bedwell, Inorg. Chem. 6, 1918 (1967).

Unser hochaufgelöstes Spektrum von reinem ClF_5 zeigt die chemische Verschiebung für die Chlorisotope.

$\delta^{35}\text{ClF}_5 = -260.35$ ppm (gegen CFCl_3 , extern); $\delta^{37}\text{ClF}_5 - \delta^{35}\text{ClF}_5 = 0.076$ ppm; $^2J_{\text{FF}}(^{37}\text{ClF}_5 - \text{F}) = ^2J_{\text{FF}}(^{35}\text{ClF}_5 - \text{F}) = 134.2 \pm 0.2$ Hz.

[6] Wir danken Herrn Dr. Mussonne, Kalichemie AG Hannover, für Überlassung von ClF_5 und OF_2 .

Oxohalogencyclothiazene^[11]

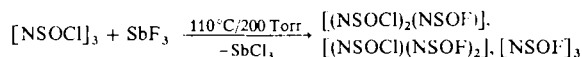
Von Teh-Pei Lin, Uwe Klingebiel und Oskar Glemser^[*]

Bei der thermischen Spaltung von $\text{ClSO}_2\text{N}=\text{PCl}_3$ im Vakuum entsteht 1,3,5-Trioxo-1,3,5-trichlor-1 λ^6 ,3 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6-trithiatrizin (Trioxotrichlorocyclotrithiazin, „trimeres Sulfanurchlorid“) $[-\text{N}=\text{S}(\text{O})\text{Cl}-]_3$ ^[2]. Im Massenspektrum des Produktes dieser Reaktion treten auch Bruchstücke wie $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_3\text{Cl}_4^+$ (450), $\text{N}_5\text{S}_5\text{O}_3\text{Cl}_3^+$ (415)

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. T.-P. Lin und Dr. U. Klingebiel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-9

sowie $\text{N}_4\text{S}_4\text{O}_3\text{Cl}_4^+$ (372) mit entsprechender Cl-Isotopenverteilung auf. Sie lassen sich jedoch nicht eindeutig den größeren Ringen $[\text{NSOCl}]_5$ und $[\text{NSOCl}]_4$ zuordnen. Der voll fluoriierte achtegliedrige Ring $[\text{NSOF}]_4$ wurde durch Thermolyse von $\text{Hg}(\text{NSOF}_2)_2$ dargestellt. Das Massenspektrum zeigt eine Fragmentierung analog der von $[\text{NSOF}]_3$.

Fluorierung von $[\text{NSOCl}]_3$ mit SbF_3 (1:1.2) bei 110°C und 200 Torr ergibt nach 24 Std. ca. 80% Ausbeute an $[\text{NSOF}]_3$, während die vorher mit anderen Fluorierungsmitteln^[3] erzielten Ausbeuten wesentlich kleiner sind. Daneben entstehen noch zu ca. 10% teilfluorierte Produkte gemäß



Die fluoriierten Produkte werden zuerst im Ölpumpenvakuum abgezogen, sodann wird durch Destillation bei 12 Torr $[\text{NSOF}]_3$ von den teilfluorierten Verbindungen abgetrennt. Bei weiterer Destillation in einer Drehbandkolonne sind auch $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$ und $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ rein zu erhalten. Die *cis-trans*-Isomeren von $[\text{NSOF}]_3$ wurden gaschromatographisch getrennt und ihre physikalischen Eigenschaften bestimmt. Sie stimmen mit Literaturangaben überein^[3].

Die farblosen Verbindungen $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$, $K_p = 105$ bis $110^\circ\text{C}/20$ Torr, und $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$, $K_p = 168$ bis $175^\circ\text{C}/760$ Torr, treten in je drei Isomeren auf, die durch analytische Gaschromatographie vollständig trennbar sind und durch das ^{19}F -NMR-Spektrum charakterisiert werden.

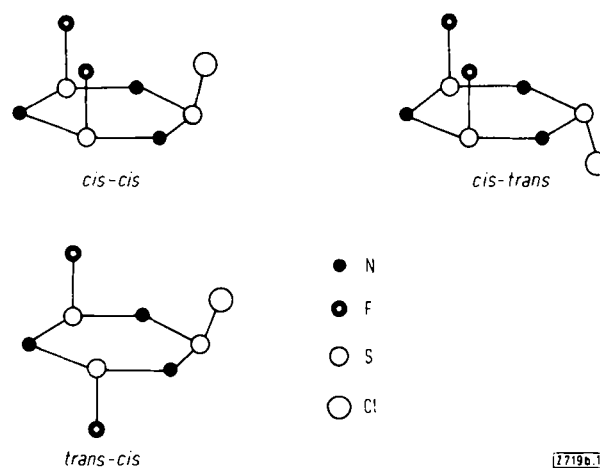


Abb. 1. Isomere von $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$; vereinfachende Annahme eines ebenen Rings, vgl. die Struktur von $[\text{NSOCl}]_3$, [4].

Trioxodichlorfluorocyclotrithiazin $[(\text{NSOCl})_2(\text{NSOF})]$: Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}_2^+$ (1), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$ (7), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}^+$ (21), NS_2O_2^+ (1), NSOCl^+ (2), SOCl^+ (37), SOF^+ (100), NSO^+ (9), SO^+ (43). IR $[\text{cm}^{-1}]$: 1350 (sst), 1205 (s), 1133 (sst), 837 (st), 768 (sst), 691 (m), 557 (sst) und 512 (sst). ^{19}F -NMR (CFCl_3 , extern): δ_{SF} (*cis-cis*) -59 ppm; δ_{SF} (*cis-trans*) -64.8 ppm; δ_{SF} (*trans-cis*) -67.2 ppm^[5].

Trioxochlordifluorocyclotrithiazin $[(\text{NSOCl})(\text{NSOF})_2]$ (Abb. 1): Massenspektrum (rel. Häufigkeit in %): $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2\text{Cl}^+$ (1), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{FCl}^+$ (4), $\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_3\text{F}_2^+$ (100),