

EKKEHARD FLUCK

Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz
von Phosphorverbindungen, II¹⁾**Zur Kenntnis des Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorids**

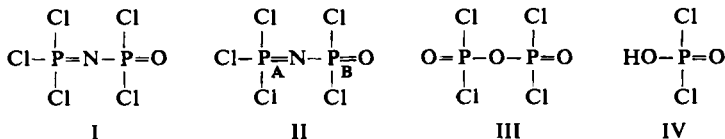
Das kernmagnetische Resonanzspektrum einer zweikernigen Phosphorverbindung mit chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Das kernmagnetische Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ wurde aufgenommen. Die Phosphoratome in der Verbindung sind chemisch nicht gleichwertig und besitzen die Koordinationszahl 4. Die Kopplungskonstante für die beiden Phosphoratome, die über N miteinander verbunden sind, wurde zu 15.4 Hz gemessen.

Kürzlich ist ein neues Phosphornitrid-chlorid, $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$, hergestellt worden²⁾. Auf Grund des Synthesewegs wurde dieser Verbindung von M. BECKE-GOEHRING und Mitarbb.²⁾ die Formel I zugeschrieben. Wenn diese Formel richtig ist, mußte dieser Stoff interessante spektroskopische Eigenschaften zeigen. Er sollte zwei Phosphoratome mit der Koordinationszahl 4 des Phosphors enthalten; aber die Phosphoratome



sollten nicht mit Liganden gleicher Elektronegativität verbunden sein, d. h. die Phosphoratome sollten chemisch nicht äquivalent sein. Ein kernmagnetisches Resonanzspektrum einer derartigen zweikernigen Phosphorverbindung mit chemisch nicht gleichwertigen, über Stickstoff gebundenen Phosphoratomen ist bisher noch nicht analysiert worden. Es mußte die Kopplungskonstante der zwei Phosphoratome, die über Stickstoff miteinander verbunden sind, durch Messen des kernmagnetischen Resonanzspektrums der Verbindung zu ermitteln sein.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum der Verbindung wurde mit einem Resonanzspektrometer, Modell V-4300B, der Varian Ass. mit einer Radiofrequenz von 16.2 MHz und

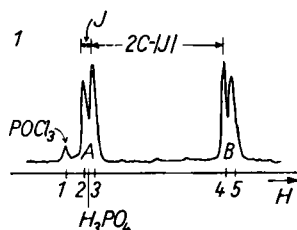
¹⁾ I. Mittell.: E. FLUCK und J. R. VAN WAZER, Z. anorg. allg. Chem. **307**, 113 [1961].

²⁾ M. BECKE-GOEHRING, TH. MANN und H.-D. EULER, Chem. Ber. **94**, 193 [1961]; E. J. KAHLER, Amer. Pat. 2925 320 [1960].

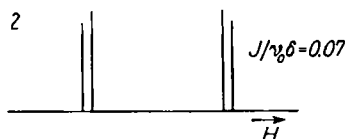
einer magnetischen Feldstärke von ca. 9400 Oerstedt erhalten. Die Substanz wurde in ein Rohr von 10 mm \varnothing gebracht. Sie wurde vor der Messung geschmolzen und vorsichtig unterkühlt. Im Meßrohr befand sich ein zweites Rohr von 2.5 mm \varnothing , das als Bezugssubstanz verwendete POCl_3 enthielt.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_3\text{PNPOCl}_2$ zeigt Abbild. 1. Es besteht aus zwei Dubletts A und B, die von den beiden chemisch nicht äquivalenten Phosphorkernen P_A und P_B herrühren (vgl. Formel II). Die Resonanzmaxima des Spektrums wurden gegen die Resonanzlinie von POCl_3 gemessen und auf die Resonanzlinie von 85-proz. Orthophosphorsäure bezogen. Die Messung

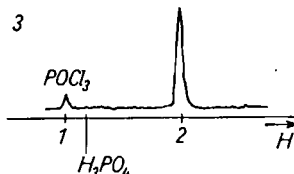
Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$; (1) -38.9 Hz, (2) -5.8 Hz, (3) $+9.7$ Hz, (4) $+224.3$ Hz, (5) $+239.7$ Hz (Radiofrequenz 16.2 MHz)



Abbild. 2. Spektrum eines Moleküls vom Typ AB für das Verhältnis $J/\nu_0\delta = 0.07$



Abbild. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$; (1) -38.9 Hz, (2) $+162$ Hz (Radiofrequenz 16.2 MHz)



ergab folgende Maxima: (2) -5.8 Hz, (3) $+9.7$ Hz, (4) $+224.3$ Hz und (5) $+239.7$ Hz (Chem. Verschiebung von POCl_3 (1) -38.9 Hz). Die Aufspaltung der beiden Resonanzbanden A und B wurde zu 15.4 ± 0.3 Hz gemessen.

Die Analyse des Spektrums konnte nach J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN³⁾ vorgenommen werden. Bedeutet α die Wellenfunktion des Zustandes mit $I_z = 1/2$, β die Wellenfunktion des Zustandes mit $I_z = -1/2$ und werden die Produktfunktionen $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ und $\beta\beta$ mit 1, 2, 3 und 4 bezeichnet, so ergeben sich für die Energien der Übergänge und die Intensitäten die in der Tabelle wiedergegebenen Werte. J ist die Kopplungskonstante für P_AP_B . Da sie gleich der Aufspaltung des Dubletts A oder des Dubletts B ist, wurde sie experimentell zu 15.4 ± 0.3 Hz bestimmt. Die Aufspaltung von A und B erwies sich als von der Feldstärke des magnetischen Feldes unabhängig. Die Kopplungskonstante $J_{\text{P}_A\text{P}_B}$ für zwei über Stickstoff verbundene Phosphoratome ist nur wenig verschieden von der Kopplungskonstante für

³⁾ High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1959.

zwei über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbundene Phosphoratome⁴⁾. Die Größe C und der Winkel Θ sind durch die Gleichungen (1) und (2) definiert.

$$C \cdot \cos 2\Theta = \frac{1}{2} (\sigma_B - \sigma_A) \quad (1)$$

$$C \cdot \sin 2\Theta = \frac{1}{2} J \quad (2)$$

$$C = + \frac{1}{2} [(\nu_0 \delta)^2 + J^2]^{1/2} \quad (3)$$

$\nu_0 \delta$ ist die chemische Verschiebung, $\delta = \sigma_B - \sigma_A$ die Differenz der Abschirmungskonstanten der beiden Kerne.

Übergänge, Energien und relative Intensitäten im kernmagnetischen Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

Übergänge	Energie [Hz]		Relative Intensitäten		
	(bezogen auf die mittlere Energie $\nu_0[1 - 1/2\sigma_A - 1/2\sigma_B]$)		berechnet	beob. *)	
3→1	$1/2 J + C$	122.7	$1 - \sin 2\Theta$	0.87	0.84
4→2	$-1/2 J + C$	107.3	$1 + \sin 2\Theta$	1.00	1.00
2→1	$1/2 J - C$	-107.3	$1 + \sin 2\Theta$	1.00	1.00
4→3	$-1/2 J - C$	-122.7	$1 - \sin 2\Theta$	0.87	0.84

*) Als Maß für die Intensität diente hier die Höhe der Maxima, da eine Integrierung der Flächen nicht möglich war.

Da der Abstand der beiden inneren Resonanzmaxima gleich $2C - |J|$ ist, läßt sich hieraus C und damit aus Gl. (3) die Verschiebung der Resonanzlinien relativ zueinander berechnen. Man findet für $\nu_0 \delta$ einen Wert von 230 Hz oder 14.2×10^{-6} . Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphorkerne der Verbindung gegenüber 85-proz. Orthophosphorsäure betragen $(+0.1 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ und $(+14.2 \pm 0.5) \times 10^{-6}$.

Aus der Größe dieser chemischen Verschiebung muß man schließen, daß die beiden Phosphoratome in der Verbindung die Koordinationszahl 4 haben⁵⁾.

Abbild. 2 zeigt das für ein Molekül vom Typ AB mit einem Verhältnis $J/\nu_0 \delta = 0.07$ zu erwartende Spektrum. Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Spektrum ist gut.

Im vorliegenden Fall lassen sich die beiden Resonanzlinien A und B mit großer Wahrscheinlichkeit bestimmten Phosphoratomen des Moleküls zuordnen. Es muß nämlich erwartet werden, daß die Substituenten am Phosphoratom P_A (II) den Phosphorkern schwächer abschirmen als die Substituenten am Phosphoratom P_B . Die Abschirmung wächst im allgemeinen mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten, und daher führt der Ersatz von Sauerstoff durch alle Elemente außer Fluor zu einer negativen chemischen Verschiebung, d. h. zu einer Verringerung der Abschirmung⁵⁾. P_A unterscheidet sich von P_B dadurch, daß ein Sauerstoffatom durch

⁴⁾ C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY und W. A. ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 2719 [1957].

⁵⁾ J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 [1956].

Cl als Ligand ersetzt ist. P_A sollte also weniger stark abgeschirmt sein. Mit dieser Zuordnung der Resonanzmaxima scheint im Widerspruch zu stehen, daß das Phosphoratom in der Gruppierung $N-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{P}}}=\text{O}$ eine positivere chemische Verschiebung hat

als dasjenige in Diphosphorsäuretetrachlorid (III), $P_2O_3Cl_4$. Abbild. 3 zeigt das kernmagnetische Resonanzspektrum von Diphosphorsäuretetrachlorid (III), das unter den gleichen Bedingungen wie das der Verbindung II aufgenommen wurde. Wegen der Äquivalenz der beiden Phosphorkerne in III zeigt das Spektrum nur eine Resonanzlinie. Die chemische Verschiebung wurde zu $(+10.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ Hz bestimmt.

Die gleiche Gruppierung wie sie beim Phosphoratom von III vorliegt, haben wir auch in Dichlorphosphorsäure (IV), $HOPOCl_2$, und hier erhält man eine chemische Verschiebung von -9.5×10^{-6} δ). Wie diese verschiedenen beobachteten Werte zu deuten sind, wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben werden.

Die kernmagnetischen Resonanzspektren wurden in den University Chemical Laboratories der UNIVERSITÄT CAMBRIDGE, England, ausgeführt. Dafür, daß mir die Benutzung des Gerätes gestattet war, habe ich sehr zu danken. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. A. R. KATRITZKY und Herrn Dr. N. SHEPPARD sowie der WELLCOME FOUNDATION. Frau Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING danke ich für ihr Interesse an dieser Arbeit.

6) J. R. VAN WAZER und E. FLUCK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6360 [1959].

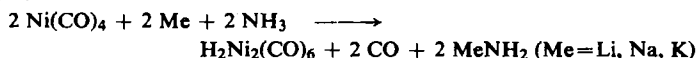
HELMÜT BEHRENS und FREIMUTH LOHÖFER

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle in flüssigem Ammoniak, VII¹⁾

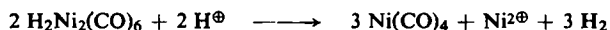
Über Dihydrogen-hexacarbonyl-dinickolat(-I), 1. Teil

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 2. Januar 1961)

$Ni(CO)_4$ wird durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak zu $H_2Ni_2(CO)_6$ reduziert:



Die Zusammensetzung des zweikernigen Carbonylhydrids und die Oxydationszahl des Nickels in dieser Verbindung ergibt sich aus den Mengen des verbrauchten Alkalimetalls und des sich bildenden CO, sowie aus der Säurezersetzung, die gemäß:



verläuft. Die dimere Struktur der Verbindung wird durch Mol.-Gewichtsbestimmung nach der Methode der Dampfdruckerniedrigung in flüssigem Ammoniak festgestellt.

Schon vor längerer Zeit wurde darüber berichtet, daß $Ni(CO)_4$ in ähnlicher Weise wie die übrigen monomeren und mehrkernigen Metallcarbonyle des Eisens, Kobalts

¹⁾ VI. Mittel.: H. BEHRENS und W. HAAG, Chem. Ber. **94**, 312 [1961].