

## **<sup>35</sup>Cl-NMR-Untersuchungen an Chloriden des Siliciums, Phosphors, Arsens und Schwefels**

*Kleomenis Barlos, Jürgen Kroner, Heinrich Nöth\* und Bernd Wrackmeyer\**

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 10. März 1980

---

<sup>35</sup>Cl-Chemische Verschiebungen für Chlorsilane, Chlorphosphane und Chlorarsane sowie für einige Chloride des Schwefels werden mitgeteilt. Für Halogenphosphane läßt sich eine lineare Korrelation zwischen  $\delta^{19}\text{F}$  und  $\delta^{35}\text{Cl}$  aufzeigen. Hingegen weisen Vergleiche zwischen den  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werten analoger Chloralkane und Chlorsilane auf unterschiedliche Einflüsse der Zentralatome und ihrer Substituenten auf die Abschirmung des Chlor-Kerns hin.

### **<sup>35</sup>Cl NMR Studies of Chlorides of Silicon, Phosphorus, Arsenic, and Sulfur**

<sup>35</sup>Cl-Chemical shifts of chlorosilanes, chlorophosphanes, and chloroarsanes as well as of some chlorides of sulfur are reported. A linear relationship between  $\delta^{19}\text{F}$  and  $\delta^{35}\text{Cl}$  is found for halogenophosphanes. However, a comparison of the  $\delta^{35}\text{Cl}$  data for chloroalkanes and chlorosilanes indicates different effects of the additional substituents at the central atom on the shielding of <sup>35</sup>Cl in the two series of compounds.


---

Systematische <sup>35</sup>Cl-NMR-Untersuchungen an kovalenten Chloriden liegen bisher von Alkyl- und Alkenylchloriden<sup>1)</sup>, Chlorboranen<sup>2)</sup>, Carbonsäurechloriden<sup>2)</sup>, einigen Elementchloriden<sup>3)</sup> sowie von wenigen Chlorsilanen<sup>4)</sup> vor. In zwei Übersichtsartikeln sind Ergebnisse zusammengestellt<sup>5,6)</sup>, und über erste Untersuchungen von Lösungsmiteinflüssen auf die Linienbreiten in CCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub> und TiCl<sub>4</sub> wurde berichtet<sup>7)</sup>. Die schnelle Quadrupolrelaxation von <sup>35</sup>Cl – und dies gilt auch für <sup>37</sup>Cl – führt in der Regel zu sehr breiten Resonanzsignalen von oft mehreren kHz Halbhöhenbreiten. Daher findet die <sup>35</sup>Cl-NMR-Spektroskopie kaum Anwendung zur Konstitutionsermittlung. Häufig sind jedoch die Unterschiede der <sup>35</sup>Cl-chemischen Verschiebungen innerhalb einer Reihe verwandter Verbindungen groß im Vergleich zum Meßfehler<sup>1,2)</sup>; man kann daher versuchen, die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten mit der Konstitution und den Bindungsverhältnissen zu korrelieren. Wir versuchten,  $\delta^{35}\text{Cl}$  von Chloriden des Siliciums, Phosphors, Arsens und Schwefels zu bestimmen, um zu prüfen, ob diese Daten mit den Ergebnissen anderer physikalischer Methoden vergleichend diskutierbar sind.

### **Ergebnisse**

Die ermittelten  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte finden sich zusammen mit bekannten  $\delta^{19}\text{F}$ -Werten analoger Fluoride in Tab. 1. Neu gemessen wurden die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten der Organylchlorosilane, da sich gezeigt hat, daß die Literaturwerte auf Grund unterschiedlicher Bezugsverbindungen oft nicht direkt vergleichbar sind.

Tab. 1.  $\delta^{35}\text{Cl}$ - und  $\delta^{19}\text{F}$ -Werte für Silicium-, Germanium-, Zinn-, Phosphor-, Arsen- und Schwefelhalogenide

Nr.	Verbindung	$\delta^{35}\text{Cl}^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}^{\text{b)}$ [ppm]	Nr.	Verbindung	$\delta^{35}\text{Cl}^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}^{\text{b)}$ [ppm]
1	$\text{H}_3\text{SiCl}$	35		23	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_2$	141	
2	$\text{H}_2\text{SiCl}_2$	97		24	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCl}$	44	
3	$\text{HSiCl}_3$	143		25	$(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$	70	
4	$\text{SiCl}_4$	185	-169	26	$\text{GeCl}_4$	165	
		174 <sup>c, d)</sup>				170 <sup>d)</sup>	
5	$(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$	36	-173	27	$\text{SnCl}_4$	120	
6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	77	-159			120 <sup>d)</sup>	
		95 <sup>d)</sup>		28	$\text{PCl}_3$	326	-35.0
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiCl}$	-20 <sup>e)</sup>				370 <sup>d)</sup>	
8	$\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$	77	-138	29	$\text{CH}_3\text{PCl}_2$	262	-92.3
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHCl}_2$	65		30	$(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$	63	-195.5
		90 <sup>c)</sup>		31	$(\text{CH}_3\text{O})\text{PCl}_2$	318	-51.5
10	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	110	-132	32	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PCl}$	272	-63.4
		120 <sup>e)</sup>					
11	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$	65		33	 -Cl	280	-40.9
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiCl}_2$	99					
		105 <sup>e)</sup>		34	$\text{AsCl}_3$	150	
13	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$	60 <sup>e)</sup>				150 <sup>d)</sup>	
14	$(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_2$	25		35	$\text{CH}_3\text{AsCl}_2$	96	
15	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	151	-135	36	$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$	74	
		154 <sup>c)</sup>		37	$\text{SCL}_2$	150	
16	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$	115		38	$\text{S}_2\text{Cl}_2$	480 <sup>d)</sup>	
		105 <sup>e)</sup>		39	$\text{Cl}_3\text{PO}$	440	-170
17	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	142				430 <sup>d)</sup>	
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	70		40	$\text{Cl}_3\text{PS}$	540	
19	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	43				530 <sup>d)</sup>	
20	$\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$	112	-123	41	$\text{Cl}_2\text{SO}$	650	+74.5
21	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)\text{Cl}$	76				660 <sup>d)</sup>	
22	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$	69		42	$\text{Cl}_2\text{SO}_2$	750	+32.0
						760 <sup>d)</sup>	

a) + zu tiefem Feld gegen gesättigte Lösung von  $\text{NaCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . - b) Gegen  $\text{CFCl}_3$ , aus *J. W. Emsley, J. Feeney und H. Sutcliffe, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 7, 1 (1971)*. - c) Lit. 4). - d) Lit. 3).

So wird in Lit. 4) z. B. nicht mitgeteilt, welches  $\Delta^{35}\text{Cl}(\text{Cl}^-/\text{ClO}_4^-)$  zur Umrechnung verwendet wurde. Lit. 3) gibt  $\Delta^{35}\text{Cl}(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4)$  mit  $946 \pm 6$  ppm an. Wir bestimmen hingegen nach dem Probenaustauschverfahren  $\Delta^{35}\text{Cl}(\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4)$  zu  $981 \pm 2$  ppm<sup>1,2)</sup>. Diese Werte dienen zur Umrechnung auf  $\text{Cl}^-$  als externen Standard.

## Diskussion

### Chlorsilane

Im Vergleich mit den Chloralkanen ( $\delta$ -Bereich  $\approx 500$  ppm) überstreichen die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte von Chlorsilanen einen kleineren Bereich ( $\approx 200$  ppm). Dies entspricht der Erfahrung für chemische Verschiebungen bei anderen Hauptgruppenelementen, die an Kohlenstoff oder Silicium gebunden sind. So findet man für den Bereich von  $\delta^{13}\text{C}$  in Alkanen ( $\text{C}-^{13}\text{C}$ ) und Organylsilanen ( $\text{Si}-^{13}\text{C}$ ) ebenfalls ungefähr ein Verhältnis der

chemischen Verschiebungen von 2.5 : 1. Die  $\delta$ -Werte stehen für die Summe der diamagnetischen und paramagnetischen Einflüsse, und in der Regel ist es schwierig, die einzelnen Beiträge zur Gesamtabschirmung zu ermitteln. Jedoch folgt aus den beobachteten Werten, daß die Einflüsse des Organyl- bzw. Silylrestes auf  $\delta^{35}\text{Cl}$  bzw.  $\delta^{13}\text{C}$  gleichsinnig sind. Deshalb könnte ein Vergleich der Änderung von  $\delta^{35}\text{Cl}$  bzw.  $\delta^{13}\text{C}$  in Verbindungen vom Typ  $\text{EX}_4$  ( $\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = {}^{35}\text{Cl}, {}^{13}\text{CH}_3$ ) demonstrieren, ob und wie die Elektronenverteilung in den EX-Bindungen  $\delta\text{X}$  beeinflusst. Der parallele Verlauf der Kurven in Abb. 1 läßt darauf schließen, daß eventuell mögliche E-Cl-Mehrfachbindungsanteile von untergeordneter Bedeutung sind und damit der diamagnetische Term  $\sigma_d$  und der paramagnetische Term  $\sigma_p$  der Abschirmkonstante für  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{35}\text{Cl}$  gleichartigen Änderungen unterliegen.

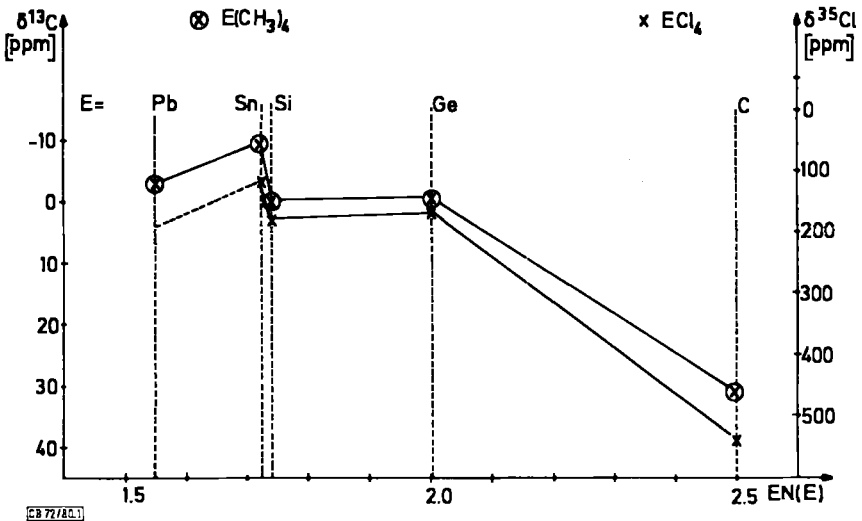


Abb. 1.  $\delta^{13}\text{C}$  von Elementmethyl-Derivaten  $\text{E}(\text{CH}_3)_4$  sowie  $\delta^{35}\text{Cl}$  von Elementtetrachloriden der 4. Hauptgruppe in Abhängigkeit von der Elektronegativität (nach *Allred* und *Rochow*) des Elements E

Die lineare Beziehung zwischen  $\delta^{35}\text{Cl}$  und  $\delta^{19}\text{F}$  halogenierter Kohlenwasserstoffe versagt für polyhalogenierte Verbindungen<sup>1)</sup>. Im Fall der Chlor- und Fluorsilane liegen nur einige Wertepaare (vgl. Tab. 1)  $\delta^{35}\text{Cl}/\delta^{19}\text{F}$  vor. Ein gemeinsamer Trend ist jedoch nicht erkennbar, weshalb auf Mehrfachbindungsanteile der SiF-Bindung<sup>2)</sup> geschlossen wird, die zu unterschiedlicher Beeinflussung der paramagnetischen Terme  $\sigma_p(\text{Cl})$  und  $\sigma_p(\text{F})$  führen.

Im Gegensatz dazu steht die trendmäßige Übereinstimmung der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte für Chloralkane und Chlorsilane, die zu erwarten war. Nach Abb. 2 ist diese recht gut für  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n/\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 1-4$ ), jedoch merklich schlechter, wenn Methylgruppen an die Zentralatome gebunden sind. Hierbei ist einmal die Fehlerbreite bei der Bestimmung der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte bei einer Reihe von Chloralkanen zu bedenken. Zum anderen kann der für die beiden Verbindungsklassen unterschiedliche „ $\beta$ -Effekt“ eine Rolle spielen.

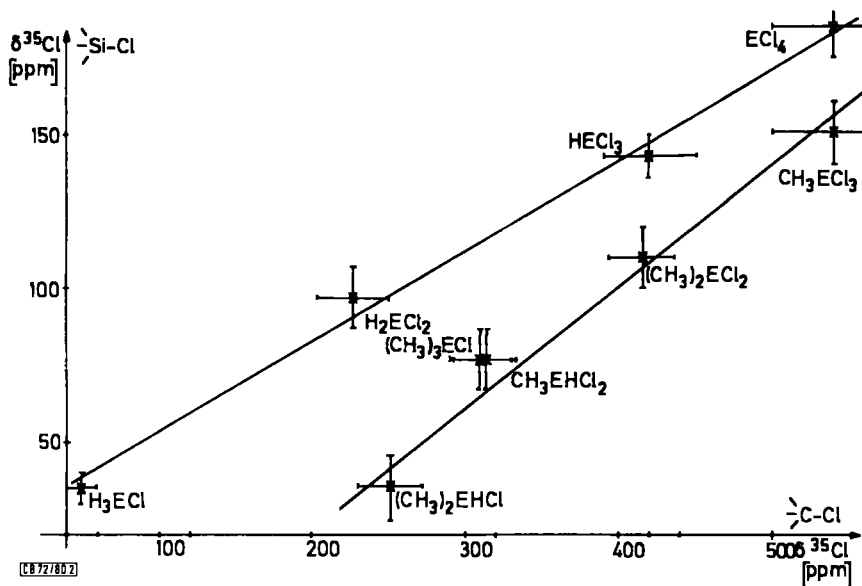


Abb. 2. Korrelationen von  $\delta^{35}\text{Cl}$  für eine Reihe von Chloralkanen<sup>1)</sup> und Chlorsilanen.  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n/\text{SiH}_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 1-4$ ) und  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{CCl}_n/(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$  ( $n = 1-3$ ) sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{EHCl}$  und  $(\text{CH}_3)\text{EHCl}_2$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{C}$ )

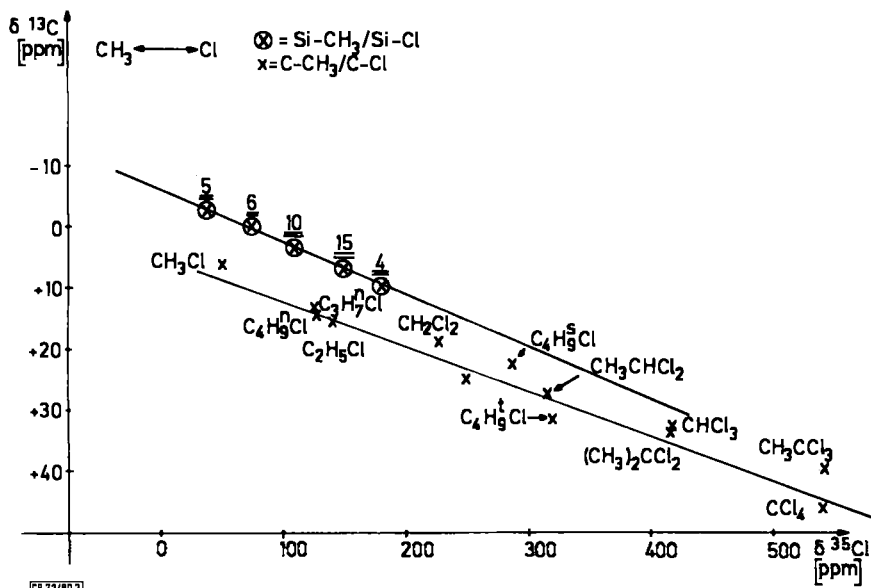


Abb. 3. Korrelation von  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ <sup>9)</sup> und  $\delta^{35}\text{Cl}$  von Alkanen<sup>1)</sup>  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}/\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)+1}\text{Cl}$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}/\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)}\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2/\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)-1}\text{Cl}_3$ ;  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_3/\text{C}_{n-1}\text{H}_{2(n-1)-2}\text{Cl}_4$  und entsprechenden Organosilanen

Falls die aus Abb. 1 ableitbare Folgerung richtig ist, dann müßte auch eine Korrelation zwischen  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$  und  $\delta^{35}\text{Cl}$  für Moleküle bestehen, in denen eine Methylgruppe durch ein Chlor-Atom ersetzt wird und umgekehrt, z. B.

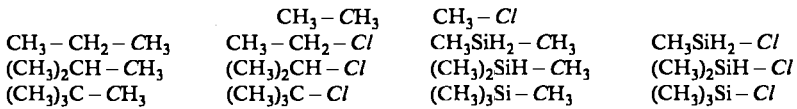
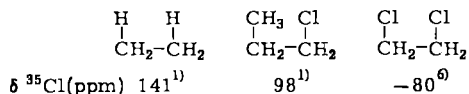


Abb. 3 lehrt, daß dieser Vergleich zu zwei Geraden mit angenähert gleicher Steigung führt, was die genannte Überlegung zu bestätigen scheint. Die Abweichungen von der Geraden sind bei den Chloralkanen größer, bedingt durch die größeren Meßfehler bei der Ermittlung der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte dieser Verbindungen.

Aus den Abb. 1–3 geht hervor, daß der sogenannte „ $\beta$ -Effekt“ von Substituenten beim Ersatz des Kohlenstoffs durch das größere und elektropositivere Siliciumatom abgeschwächt wird. Der „ $\gamma$ -Effekt“, der aus den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Organysilanen (z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$  – 4.7 ppm) oder Organylstannanen (z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  – 12.9 ppm) ablesbar ist, entspricht im Gang den Befunden für Alkane, d. h. es treten merklich Hochfeldverschiebungen auf. Dieser Einfluß hängt also nur wenig von der Art des dazwischenliegenden Kerns ab. Beträchtliche Effekte sind in den  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Spektren zu erwarten, denn die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte ändern sich etwa um den Faktor 10 stärker als die vergleichbaren  $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3)$ -Werte. Deutlich erkennbar ist dieser Effekt bei den  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten der Ethylchlorosilane im Vergleich mit den Methylchlorosilanen: man beobachtet eine Hochfeldverschiebung der  $^{35}\text{Cl}$ -Kernresonanzen von 7, 9, 11 und 16 im Vergleich zu 6, 8 und 15. Wir schließen daraus, daß der „ $\beta$ -Effekt“ aus sterischen und induktiven Einflüssen resultiert, während der „ $\gamma$ -Effekt“ – zumindest bei Alkylsubstituenten – überwiegend sterischer Natur ist.

Allerdings kann die Polarisierung der Valenzelektronen des Chlors durch Substituenten in  $\gamma$ -Stellung im Vergleich zum Einfluß der Methylgruppe zu drastischen Änderungen der  $^{35}\text{Cl}$ -chemischen Verschiebung führen. Dies zeigt die Gegenüberstellung der folgenden Verbindungspaare:



Der Abschirmungsunterschied zwischen n-Propylchlorid und 1,2-Dichlorethan  $\Delta^{35}\text{Cl}$  beträgt 178 ppm! Entsprechende Änderungen der  $^{19}\text{F}$ -Abschirmung sind ungleich kleiner ( $\Delta^{19}\text{F}$  7 ppm für die entsprechenden Fluoride), möglicherweise bedingt durch die geringe Polarisierbarkeit der Fluor-Valenzelektronen. Der beachtliche Unterschied in der Abschirmung des Chlors belegt einmal mehr, daß trotz großer Halbhöhenbreiten der  $^{35}\text{Cl}$ -NMR-Signale untersuchenswerte Effekte erkennbar sind.

Die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzen der beiden Disilane 19 und 20 liegen bei höherem Feld im Vergleich zu den Monosilanen 6 und 15. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß eine elektroneγαivere  $\text{CH}_3$ -Gruppe in 6 und 15 gegen das elektropositivere Silicium ersetzt ist. Gleiches gilt auch für die Chlor-methoxy-silane 21, 22 und 24. Mit steigender Zahl von Methoxy-Gruppen wächst die Abschirmung des Chlors; der „ $\gamma$ -Effekt“ der

*Methoxy*-Methyl-Gruppen ( $\text{OCH}_3$ ) sollte eine Hochfeldverschiebung bewirken, der Elektronegativitätseinfluß des Sauerstoffs jedoch eine Tieffeldverschiebung. Der Unterschied in der Abschirmung des Chlors zwischen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  ( $\Delta^{35}\text{Cl}$  33 ppm) und  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{O})\text{SiCl}$  und  $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{O})\text{SiCl}_2$  ( $\Delta^{35}\text{Cl}$  65 ppm) ist beträchtlich. Dies legt nahe, daß die Si–O-Bindung einen sehr starken Einfluß auf die Abschirmung des Chlors ausübt.

Vinylgruppen am Silicium (**12**, **17**) führen im Vergleich zur Ethylgruppe (**11**, **16**) zu einem deutlichen Abschirmungsverlust am Chlor, während bereits eine Phenylgruppe einen beträchtlichen Abschirmungsgewinn (vgl. **15** mit **18**;  $\Delta^{35}\text{Cl}$  81 ppm) erbringt. Zu große Linienbreiten der  $^{35}\text{Cl}$ -Signale von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$  verhinderten die Bestimmung ihrer  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte und damit eine genaue Untersuchung des Einflusses der Phenylgruppe auf die Abschirmung des Chlors.

#### Chloride des Phosphors, Arsens und Schwefels

$\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{35}\text{Cl}$  der Verbindungen  $\text{EX}_3$  bzw.  $\text{EX}_2$  ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{PO}, \text{PS}, \text{As}, \text{S}, \text{SO}$ ,  $\text{SO}_2$ ;  $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}$ ) werden von E unterschiedlich beeinflusst. Dies ist grundsätzlich zu erwarten, da im Gegensatz zu den  $\text{EX}_4$ -Verbindungen freie Elektronenpaare an den Zentralatomen für  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{S}$  vorliegen. Sie tragen zu energetisch tief liegenden elektronischen Übergängen bei und beeinflussen dadurch bekanntlich die Abschirmung beträchtlich. Dies erschwert eine qualitative Diskussion der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte. Abb. 4 verdeutlicht aber, daß für analoge Fluor- und Chlor-Verbindungen der  $\lambda^3$ -Halogenphosphane für  $\delta^{19}\text{F}$  und  $\delta^{35}\text{Cl}$  ein gleichartiger Trend besteht. Das Wertepaar für die beiden Phosphoryl-Verbindungen  $\text{OPF}_3$  und  $\text{OPCl}_3$  fällt allerdings völlig aus der angenähert linearen Beziehung  $\delta^{19}\text{F}/\delta^{35}\text{Cl}$  heraus. Der Grund dafür dürfte sein, daß in  $\text{OPF}_3$  die PO-

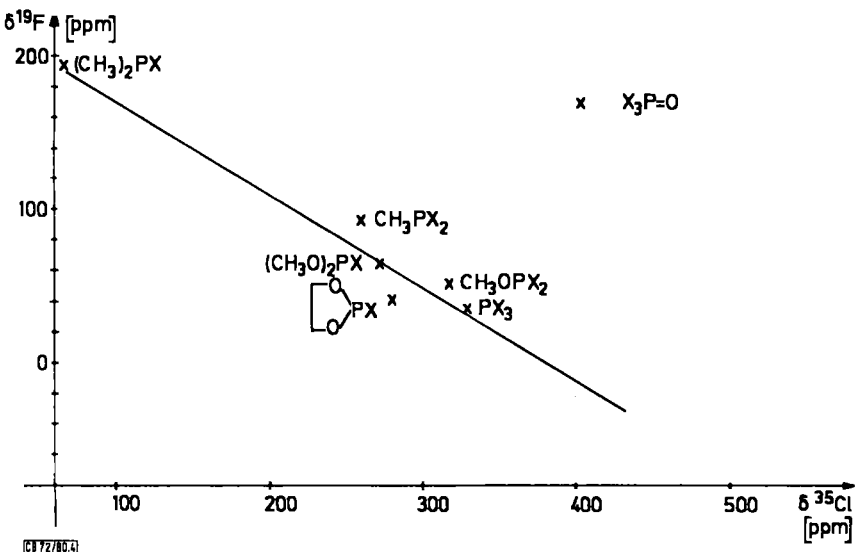


Abb. 4. Korrelation von  $\delta^{19}\text{F}$  und  $\delta^{35}\text{Cl}$  von  $\lambda^3$ -Halogenphosphanen

Bindungsordnung wesentlich kleiner als in  $\text{OPCl}_3$  ist<sup>10</sup>, was auf (dp)  $\pi$ -PF-Bindungsanteile zurückgeht. Hierauf deuten auch die chemischen Verschiebungen  $\delta^{17}\text{O}$  und Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}^{17}\text{O})$  in den Verbindungen  $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$  hin ( $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>11</sup>). Zwischen den  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werten und den Bindungsordnungen der  $\text{PCl}$ -Bindung in den Methyl- und Methoxyphosphanen<sup>10</sup> ließ sich keine einfache Beziehung herstellen. Überraschend ist sicher der beträchtliche Abschirmungsgewinn des Chlors vom  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  zum  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  hin im Gegensatz zur Methoxy-Reihe.

Anmerkenswert ist ferner der Unterschied von  $\Delta^{35}\text{Cl}$  für  $\text{PCl}_3$  (28) und  $\text{AsCl}_3$  (34) einerseits sowie für  $\text{CH}_3\text{PCl}_2$  (29) und  $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$  (35) andererseits. Die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzen für die Chlorarsane liegen bei merklich höherem Feld, während sich die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte für  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  (30) und  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  (36) nur mehr wenig unterscheiden. Vergleichbare  $\delta^{19}\text{F}$ -Daten für Fluorarane sind nicht verfügbar.

Oxidation von  $\text{P}^{\text{III}}$  in  $\text{PCl}_3$  (28) zu  $\text{P}^{\text{V}}$  und  $\text{S}^{\text{II}}$  in  $\text{SCl}_2$  (37) zu  $\text{S}^{\text{IV}}$  und  $\text{S}^{\text{VI}}$  bedingt einen merklichen Abschirmungsverlust des Chlors in  $\text{Cl}_3\text{PO}$  (39),  $\text{Cl}_3\text{PS}$  (40) sowie in  $\text{Cl}_2\text{SO}$  (41) und  $\text{Cl}_2\text{SO}_2$  (42). Dies erinnert an den Trend der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte für Alkylchloride<sup>1)</sup> und Carbonsäurechloride<sup>2)</sup>. Allerdings deutet der größere Abschirmungsverlust des Chlors in  $\text{Cl}_3\text{PS}$  gegenüber  $\text{Cl}_3\text{PO}$  darauf hin, daß neben dem Einfluß der Elektronegativität zusätzliche Effekte eine Rolle spielen.

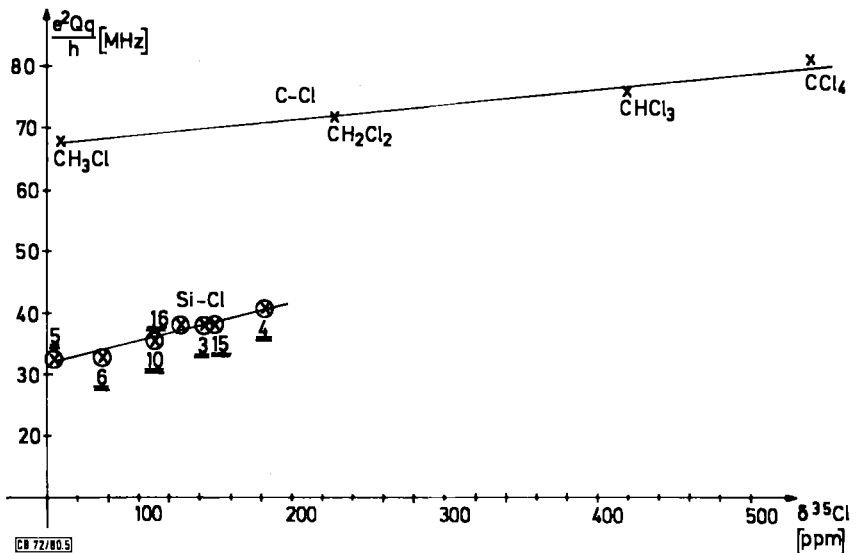


Abb. 5. Korrelation von  $^{35}\text{Cl}$ -Quadrupolkopplungskonstanten<sup>14)</sup>  $\frac{e^2Qq}{h}$  [MHz] von  $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$  ( $n = 1-4$ ) und Chlorsilanen mit  $\delta^{35}\text{Cl}$

Es konnte gezeigt werden, daß für die Diskussion der  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte von Chlorsilanen keine Si-Cl-Mehrfachbindungsanteile erforderlich sind<sup>12)</sup>. Damit ist, wie in Chloralkanen, eine wesentliche Voraussetzung erfüllt, die  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte mit den  $^{35}\text{Cl}$ -Quadrupolkopplungskonstanten<sup>13)</sup> in Bezug zu setzen. Diese Beziehung versucht Abb. 5 darzu-

stellen. Es ist deutlich, daß eine angenäherte lineare Korrelation nur innerhalb jeweils einer Verbindungsreihe besteht. Dies zeigt einmal mehr, daß die Annahme konstanter  $\Delta E$ -Werte (mittlere elektronische Anregungsenergie) und konstanter Orbitalausdehnungsterme  $(r_{\text{Cl}^{-3}})_{3p}$  – beides weitere notwendige Voraussetzungen, um NQR-Werte mit  $\delta^{35}\text{Cl}$  zu vergleichen – nur für eng verwandte Verbindungen erlaubt ist<sup>3)</sup>. Die verschiedenen Geraden für Chloralkane und Chlorsilane in Abb. 5 weisen auch darauf hin, daß die Annahme eines konstanten  $\Delta E$ -Wertes entweder nicht sinnvoll ist, demnach Unterschiede in  $\Delta E$  zwischen Si–Cl- und C–Cl-Verbindungen zu berücksichtigen sind, und/oder die Werte  $(r_{\text{Cl}^{-3}})_{3p}$  verschieden sind. Die komplexe Abhängigkeit der mittleren Anregungsenergie  $\Delta E$  von  $(r_{\text{Cl}^{-3}})_{3p}$  läßt keine einfache Lösung zu.

Auch der Versuch,  $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte mit den aus NQR-Werten errechneten<sup>12)</sup> ionischen Bindungsanteilen der C–Cl- und Si–Cl-Bindung zu korrelieren, liefert keine einfachen Beziehungen. Dies gilt insbesondere für die Substitution von Wasserstoff durch verschiedene Alkylgruppen am Kohlenstoff oder Silicium.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Beschaffung des Bruker-WP-200 NMR-Spektrometers. Der Firma *Bayer AG* sind wir für die Überlassung einer Reihe von Organochlorsilanen zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Die <sup>35</sup>Cl-NMR-Spektren (3–13, 15–42) wurden mit einem Varian-HA-100-Spektrometer bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel aufgenommen. Seitenbänder (2016 Hz) dienen zur Kalibrierung und 60proz. HClO<sub>4</sub> ( $\delta\text{Cl} = +981$  ppm) diente als externer Standard. Die Verbindungen 1, 2 und 14 wurden mittels PFT-NMR mit einem Bruker-WP-200-Spektrometer untersucht. Alle Messungen wurden wiederholt durchgeführt; die Mittelwerte sind in Tab. 1 angegeben. Exakte Halbhöhenbreiten konnten nicht ermittelt werden, da es zu Überlappungen von Haupt- und Seitenbändern kam (Varian-HA-100), bzw. Probleme mit der Basislinie auftraten<sup>15)</sup> (Bruker-WP-200).

Alle Verbindungen, soweit nicht im Handel erhältlich, wurden nach bekannten Verfahren hergestellt und mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auf Reinheit geprüft.

## Literatur

- 1) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **111**, 1833 (1978).
- 2) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **110**, 2774 (1977).
- 3) K. J. Johnson, J. P. Hunt und H. W. Dodgen, J. Chem. Phys. **51**, 4493 (1969).
- 4) A. Kreshkov, V. F. Andronov und V. A. Drozdov, Russ. J. Phys. Chem. **46**, 183 (1972).
- 5) C. Hall, Q. Rev., Chem. Soc. **25**, 87 (1971).
- 6) B. Lindman und S. Forsen, Chlorine, Bromine, and Iodine NMR, in NMR Basic Principles and Progress, Vol. 12, Ed. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1976.
- 7) S. Forsen, H. Gustavsson, B. Lindman und N.-O. Persson, J. Magn. Reson. **23**, 515 (1976).
- 8) S. Gradock und E. A. V. Ebsworth, J. Chem. Soc. D **1971**, 57.
- 9)  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Alkane und Alkylchloride nach J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York-London 1972;  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Organylsilanen nach R. K. Harris und B. J. Kimber, J. Magn. Reson. **17**, 174 (1975), und P. E. Ratika und L. S. Worsham, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **13**, 547 (1977).
- 10) J. Goubeau und A. Lentz, Spectrochim. Acta, Part A **27**, 1703 (1971).
- 11) G. Großmann, M. Gruner und G. Seifert, Z. Chem. **16**, 362 (1976).
- 12) M. Kaplansky und M. A. Whitebread, Mol. Phys. **16**, 481 (1969).
- 13) C. H. Townes und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **20**, 35 (1952).
- 14) E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London 1969.
- 15) „Acoustic Ringing“, vgl. M. C. Buess und G. L. Petersen, Rev. Sci. Instrum. **49**, 1151 (1978).