

Homologe Alkyliminophosphorsäuretrichloride und deren Ammonolyse

Von

V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. September 1966)

Aus PCl_5 und aliphatischen primären n -Aminen werden dimere Alkyliminophosphorsäuretrichloride ($n\text{-RN}=\text{PCl}_3$)₂ erhalten. Mit aliphatischen primären i -Aminen entstehen entweder monomere oder dimere Verbindungen der Formel ($i\text{-RN}=\text{PCl}_3$) _{n} ($n = 1, 2$) je nach der Basenstärke des eingesetzten Amins und je nach dem Ort der Verzweigung zum Stickstoffatom des Amins. Die Verbindungen reagieren mit wasserfr. NH_3 in exothermer Reaktion zu Alkyliminophosphoniumsalzen $[\text{RNH}-\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2 \text{N}^+\text{Cl}^-$. Die IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen werden mitgeteilt.

Phosphorus(V)chloride reacts with primary n -alkylamines to dimeric phosphazenes ($n\text{-RN}=\text{PCl}_3$)₂. The analogous reaction with primary i -alkylamines leads either to monomeric or dimeric compounds ($i\text{-RN}=\text{PCl}_3$) _{n} ($n = 1, 2$), depending on both the basicity of the reacting amine and from the place of branching relative to the nitrogen atom of the amine. Ammonolysis of these phosphazenes leads to 1,1,3-triamido-1,3-dialkylimino-4,4-dihydridoketadiphosphonitrilium* chlorides $[\text{RNH}-\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2 \text{N}^+\text{Cl}^-$; IR-, ^1H -, and ^{31}P -NMR-spectra are reported.

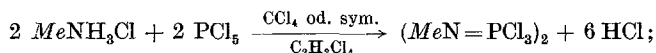
I. Alkyliminophosphorsäuretrichloride

1. n -Alkyliminophosphorsäuretrichloride

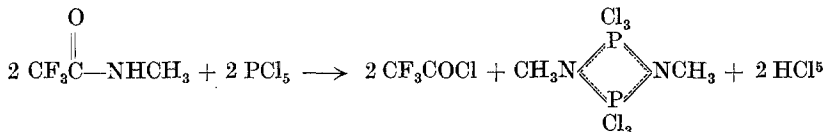
Dimeres Methyliminophosphorsäuretrichlorid ($\text{MeN}=\text{PCl}_3$)₂ (2,2,2,4,4,4-Hexachloro-1,3-dimethyl-cyclodiphosphazan) ist bekannt¹⁻⁵:

* Nomenklatur analog zu *F. G. Sherif* und *C. D. Schmulbach*, Inorg. Chem. **5**, 322 (1966).

¹ *J. Goubeau* und *P. Haasemann*, Diplomarbeit *P. Haasemann*, Techn. Hochsch. Stuttgart (1959); ref. in *Z. anorg. allgem. Chem.* **342**, 240 (1966).

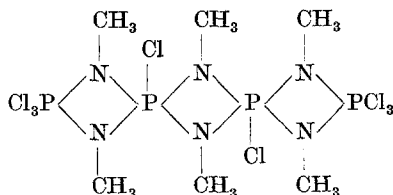


$$\Delta H = -217,3 \pm 0,5 \text{ kcal/Mol}^4$$



Die ebene Viererringstruktur ergibt sich aus IR-Aufnahmen^{3, 6}, ³¹P-NMR-Aufnahmen⁷ und der Strukturaufklärung^{8, 9}.

Außer dem dimeren Methyliminophosphorsäuretrichlorid entstehen in geringer Ausbeute (3%) höhermolekulare, aus mehreren Phosphor—Stickstoff-Viererringen verknüpfte Verbindungen¹⁰, wie:



Höhere Alkyliminophosphorsäuretrichloride (Äthyl- bis Amylverbindung) wurden aus den entsprechenden Hydrochloriden hergestellt¹¹; sie haben dem ersten Glied der Reihe sehr ähnliche Eigenschaften.

Während $(\text{MeN}=\text{PCl}_3)_2$ am besten aus Phosphor(V)chlorid und Methylammoniumchlorid hergestellt wird, wurden nun alle höheren dimeren *n*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride bis zum *n*-Decylamin direkt aus dem freien Amin und Phosphor(V)chlorid bei einem Molverhältnis Amin : $\text{PCl}_5 = 1 : 1$ erhalten.

Alle *n*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride sind weiße Kristalle, in organischen Lösungsmitteln gut löslich und sehr hydrolyseempfindlich.

² N. L. Paddock und H. T. Searle, ref. in Chem. and Ind. **1960**, 444.

³ A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock und H. T. Searle, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

⁴ P. A. Forwell und C. T. Mortimer, Chem. and Ind. **1960**, 444.

⁵ W. P. Norris und H. B. Jonassen, J. Org. Chem. **27**, 1449 (1962).

⁶ S. Tripett, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 4731.

⁷ E. Fluck, Z. anorg. allgem. Chem. **320**, 64 (1963).

⁸ H. Hess und D. Forst, Z. anorg. allgem. Chem. **342**, 240 (1966).

⁹ L. G. Hoard und R. A. Jacobson, J. Chem. Soc. [London] A **1966**, 1203.

¹⁰ M. Becke-Goehring, L. Leichner und B. Scharf, Z. anorg. allgem. Chem. **343**, 154 (1966).

¹¹ I. N. Zhmurova und B. S. Drach, J. Obsch. Khim. **34**, 1441 (1964); ref. Chem. Abstr. **61**, 5499 (1964).

Wie von *Zhmurova* und *Kirsanov*¹² an aromatischen Iminophosphorsäuretrichloriden gefunden wurde, liegen jene Verbindungen, die aus Aminen mit einer Basizitätskonstante K_B von 10^{-9} bis 10^{-10} (in wäßriger Lösung) hergestellt sind, auch in siedendem Benzol als Dimere mit Vierer-ringstruktur vor. Liegt K_B der Ausgangsbasis zwischen 10^{-10} und 10^{-13} , sind die Produkte in fester Form dimer, in Benzol monomer. Mit Aminen mit $K_B = 10^{-14}$ bis 10^{-19} entstehen nur monomere Produkte. Die Basizi-

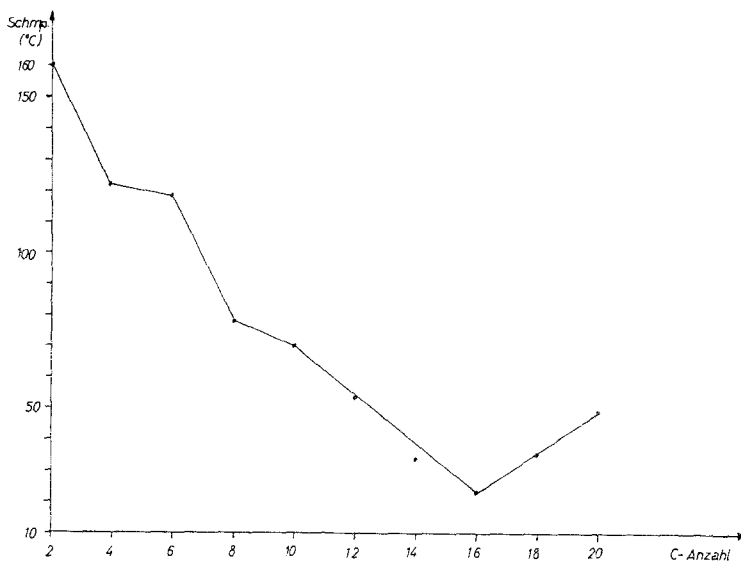


Abb. 1. Abhängigkeit des Schmelzpunktes der $(n\text{-RN}=\text{PCl}_3)_2$ von der Anzahl der Kohlenstoffatome

tätskonstanten der eingesetzten n -Amine liegen im Bereich von $4,1 \cdot 10^{-4}$ ($n\text{-BuNH}_2$) bis $5,6 \cdot 10^{-4}$ (EtNH_2), so daß nur Dimere erhalten wurden.

Abbildung 1 zeigt, daß die Schmelzpunkte der n -Alkyliminophosphorsäuretrichloride $(n\text{-RN}=\text{PCl}_3)_2$ bis zur Octylverbindung abnehmen, um dann anzusteigen, ähnlich wie bei den entsprechenden dimeren Arylalkyliminophosphorsäuretrichloriden $(\text{RN}=\text{PCl}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Ph}$: $180\text{--}182^\circ$ ¹², $\text{R} = \text{PhCH}_2$: $167\text{--}169^\circ$ ¹³, $\text{R} = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$: $173\text{--}176^\circ$ [Zers.]¹³). Hier allerdings erfolgt der neuerliche Anstieg des Schmelzpunktes schon bei viel kürzerer Alkylkette, offenbar unter dem Einfluß des aromatischen Kernes.

¹² *I. N. Zhmurova* und *A. V. Kirsanov*, *J. Obsch. Khim.* **30**, 3044 (1960); ref. Chem. Abstr. **55**, 17551 (1961).

¹³ *I. N. Zhmurova* und *B. S. Drach*, *J. Obsch. Khim.* **34**, 3055 (1964); ref. Chem. Abstr. **62**, 14480 (1965).

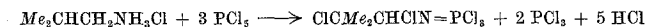
2. *i*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride

α -verzweigte primäre Amine ergeben mit Phosphor(V)chlorid Verbindungen, die bei Zimmertemperatur nicht kristallisieren, mit Ausnahme der *i*-Propylaminverbindung. Der monomere Charakter ergibt sich aus den IR-Spektren, der NMR-Spektroskopie und den Molgewichtsbestimmungen (außer *i*-Pr). β -verzweigte primäre Amine ergeben bei Zimmertemperatur teils flüssige, teils kristalline Stoffe; diese sind entweder monomer oder dimer. γ -verzweigte primäre Amine ergeben kristalline weiße Verbindungen, die dimer vorliegen, wie aus Molgewichtsbestimmungen, IR- und NMR-Spektren hervorgeht (s. d.).

Tabelle 1. *i*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride

<i>i</i> -R	Formeln von <i>i</i> -RNH ₂	Aggregat- zustand	Monomer (<i>M</i>) od. Dimer (<i>D</i>)		Lit.
<i>i</i> -Pr	Me ₂ CHNH ₂	krist.	<i>D</i>	Schmp. 71—73	*
<i>i</i> -Bu	Me ₂ CHCH ₂ NH ₂	fl. (Öl)	<i>M</i>	Sdp. 82—84/2	11 ***
<i>sec.</i> Bu	EtCHNH ₂	fl.	<i>M</i>	Sdp. 58,5—59,5/12	*
	 Me				
<i>tert.</i> Bu	Me ₃ CNH ₂	fl.	<i>M</i>	Sdp. 153—154/760	11 ***
<i>i</i> -Am	Me ₂ CHCH ₂ CH ₂ NH ₂	krist.	<i>D</i>	Schmp. 74—77	*
β -MeBu	EtCHCH ₂ NH ₂	krist.	<i>D</i>	Schmp. 37—39	*
	 Me				
β , β -DiMePr	Me ₃ CCH ₂ NH ₂	fl. (Öl)	<i>M</i>	Sdp. 99—100/56	13 ***
α -EtPr	Et ₂ CHNH ₂	fl.	<i>M</i>	Sdp. 94—95/30	13 ***
γ , γ -DiMeBu	Me ₃ CCH ₂ CH ₂ NH ₂	krist.	<i>D</i>	Schmp. 135—137	13 ***

* diese Arbeit

** nach den genannten Autoren entsteht ein chloriertes Produkt ClCMe₂CHClN=PCl₃ nach folgender Gleichung:

*** Herstellung aus dem entsprechenden Hydrochlorid

Es ist also bei den verzweigten primären Aminen nicht nur ihre Basizität (wie bei den *n*-Aminen), sondern auch die Stelle der Verzweigung dafür entscheidend, ob monomere oder dimere Verbindungen mit PCl₅ entstehen, was sterische Ursachen haben dürfte: N-, „nahe“ Verzweigungen (α - bzw. teilweise β -) verhindern die Bildung des Viererringes; dabei tritt eine sterische Hinderung der Chloratome, nicht aber der Fluoratome auf, wie aus dem dimeren Aufbau des *tert.*-Butyliminophosphorsäuretrifluorids hervorgeht¹⁴.

¹⁴ P. Haasemann, Diss. Techn. Hochsch. Stuttgart (1963); ref. bei R. Schmutzler in „Intern. Review of Hal. Chem.“ (Ed. V. Gutmann) Academic Press Inc., im Druck.

3. IR-Spektren

Die IR-Spektren der dimeren Alkyliminophosphorsäuretrichloride sind relativ linienarm. Bei den dimeren Alkyliminophosphorsäuretrichloriden erweist sich eine starke Bande bei 1165 bis 1160 cm^{-1} als äußerst lagekonstant, die der P=N-Bindung¹⁵⁻¹⁹ oder der asymmetrischen P—N—P Brückenschwingung zukommt. Bei den monomeren Alkyliminophosphorsäuretrichloriden erscheint diese Bande zu tieferen Werten (um 20 cm^{-1}) verschoben. Im dimeren Phenyliminophosphorsäuretrichlorid ($\text{PhN}=\text{P}(\text{Cl})_2$) wurde die P=N-Bindung einer Bande bei 1245 cm^{-1} zugeordnet²⁰.

In der Literatur wird für diese Art von Phosphor-Stickstoff-Viererringen eine Bande bei 850 cm^{-1} als charakteristisch bezeichnet³, die von einer P—N-Schwingung herühren soll, allerdings hat die im Gebiet von 900 bis 800 cm^{-1} auftretende starke Absorption zwei Hauptbereiche. Für die ($n\text{-RN}=\text{P}(\text{Cl})_2$) aus Aminen mit gerader Kohlenstoffanzahl liegt sie im Bereich von 850 bis 865 cm^{-1} ,

¹⁵ L. W. Daasch, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3403 (1954).

¹⁶ R. G. Rice, L. W. Daasch, J. R. Holden und E. J. Kohn, J. Inorg. Nucl. Chem. **5**, 190 (1958).

¹⁷ H. J. Becher und F. Seel, Z. anorg. allgem. Chem. **305**, 148 (1960).

¹⁸ E. Steger und G. Mildner, Z. Naturf. **16 b**, 836 (1961).

¹⁹ L. Horner und H. Oedingen, Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

²⁰ V. Gutmann, Ch. Kemenater und K. Utvary, Mh. Chem. **96**, 836 (1965).

Tabelle 2. Charakteristische IR-Frequenzen von $(\text{RN}=\text{P}(\text{Cl})_2)_n$ ($n = 1, 2$)

	Et	Pr	Bu	Am	Hex	Hep	Oct	Non	Dec	i-Pr	sec-Bu	i-Am	β -MeBu	Zuordnung
2990	2990	2970	2970	2965	2970	2970	2970	2955	2960	2975	2970	2975	2975	CH ₃ -Valenz
2940	2940	2940	2933	2935	2935	2935	2940	2925	2925	2935	2930	2945	2940	
2880	2880	2880	2880	2885	2885	2885	2885	2870	2870	2875	2875	2880	2880	CH ₂ -Valenz
2860	2850	2865	2865	2865	2865	2865	2865	2850	2855	2875	2875	2880	2880	
1465	1465	1460	1460	1460	1465	1465	1470	1465	1470	1470	—	1470	1460	CH ₃ -Deformation
1455	1450	1450	1450	1450	1455	1455	1460	1450	1455	1470	1460	1460	1460	
1385	1380	1375	1375	1380	1380	1380	1380	1375	1375	1385	1375	1390	1385	CH ₂ -Deformation
1360	1370	—	—	—	—	—	—	—	—	1370	1370	1373	1373	
1165	1165	1165	1165	1165	1165	1175	1170	1165	1165	1185	1145	1165	1160	P=N-Valenz- oder P—N—P-Brückenschw. P—N-Ring (nach ³)
865	825	855	820	845	825	845	845	820	840	810	—	840	835	

während für Derivate von Alkylen mit ungerader C-Anzahl die Absorption zu um durchschnittlich 40 cm^{-1} tieferen Werten verschoben ist (Tab. 2), wobei allerdings mit zunehmender Kettenlänge bei den *n*-Aminen mit gerader Kohlenstoffanzahl eine zu diesen tieferen Werten fallende Tendenz zu beobachten ist.

4. NMR-Spektren

In phosphororganischen Verbindungen wird eine Kopplung $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ über drei und vier Bindungen hinweg in Verbindungen mit der Gruppierung $\text{P}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$ und $\text{P}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ beobachtet^{6, 21-25}. Die Kopplungskonstanten $J_{\text{P, H}}$ für Wasserstoffatome an Kohlenstoffatomen in β -Stellung zum Phosphor liegen meistens im Bereich von 10 bis 20 Hz. In Alkyliminophosphorsäuretrichloriden $(\text{RN}=\text{PCl}_3)_n$ ($n = 1, 2$) liegen sie — von der Methylverbindung abgesehen — mit $\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Am}$ zwischen 28 bis 29 Hz, so daß auf eine sehr starke Spin—Spin-Kopplung zwischen Phosphor und Methylenprotonen geschlossen werden muß (Tab. 3).

Tabelle 3. Chemische Verschiebung und Kopplungskonstanten von $(\text{RN}=\text{PCl}_3)_n$ ($n = 1, 2$)

R	Chem. Verschiebung · 10 ⁶ (ppm)			$J_{\text{P, H}}$ (Hz)	
	CH ₃	CH ₂ N	PCl ₂	aus ¹ H-Spektrum	aus ³¹ P-Spektrum
<i>Me</i> ^{6, 7}	— 3,00	—	+ 78,2	20,0	—
<i>Et</i>	— 1,46	— 3,52	+ 78,8	28,6	29,4
<i>Pr</i>	— 0,95	— 3,32	+ 78,7	28,9	28,7
<i>Bu</i>	— 0,99	— 3,40	+ 79,3	28,7	28,5
<i>Am</i>	— 0,95	— 3,33	+ 78,4	29,0	28,9
<i>Hex</i>	—	— 3,29	+ 79,1	—	—
<i>Hep</i>	—	— 3,32	+ 79,7	—	—
<i>Oct</i>	—	—	+ 79,8	—	—
<i>Non</i>	—	—	+ 79,8	—	—
<i>Dec</i>	—	—	+ 78,6	—	—
β - <i>MeBu</i>	—	— 3,58	+ 77,9	—	—
<i>i-Am</i>	—	— 3,36	+ 78,7	—	—
<i>sec. Bu</i>	—	— 3,52	+ 38,7	—	—

²¹ I. N. Zhmurova und A. V. Kirsanov, J. Obsch. Khim. **30**, 4048 (1960); ref. Chem. Abstr. **55**, 22197 (1961); id. ib. **32**, 2576 (1962); ref. Chem. Abstr. **58**, 7848 (1963).

²² J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw Hill, 1959.

²³ F. Kaplan, G. Singh und H. Zimmer, J. Physic. Chem. **67**, 2509 (1963).

²⁴ H. Zimmer und G. Singh, J. Org. Chem. **29**, 1579 (1964).

²⁵ G. Singh und H. Zimmer, J. Org. Chem. **30**, 417 (1965).

Aus der chemischen Verschiebung der ^{31}P -Resonanz läßt sich die Abschirmung am Phosphorkern erkennen⁷.

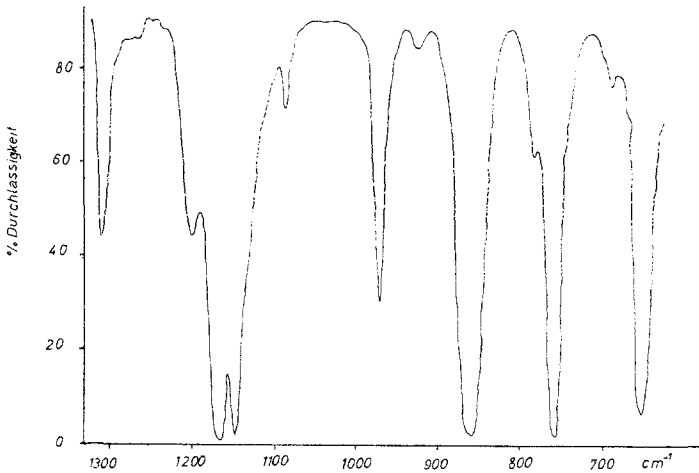


Abb. 2. IR-Spektrum von $(\text{EtN}=\text{PCl}_2)_3$, gelöst in CCl_4 , im Bereich bis 1350 cm^{-1} und in CS_2 von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1}

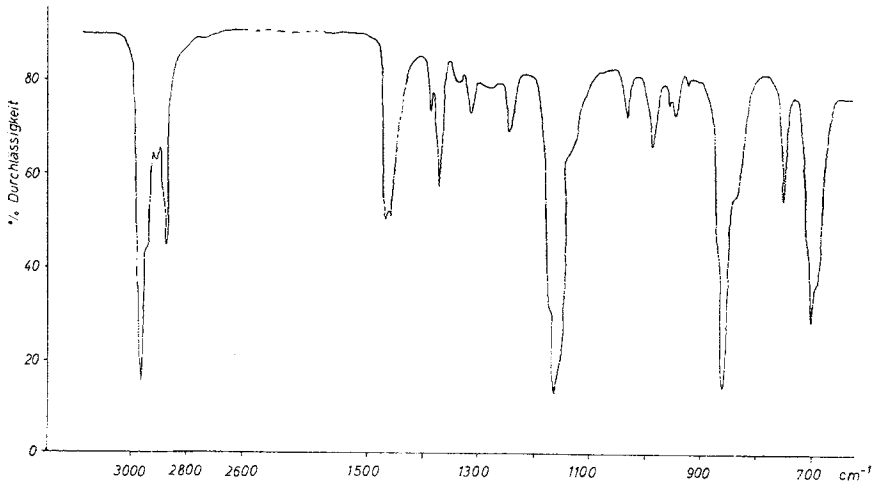


Abb. 3. IR-Spektrum von $(i\text{-AmN}=\text{PCl}_2)_2$ in CCl_4 , im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} und in CS_2 von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1}

Aus den Protonenresonanzspektren läßt sich entscheiden, ob eine Iminophosphorverbindung monomer oder dimer vorliegt. In monomeren Verbindungen koppelt Wasserstoff, der an einem Kohlenstoff in β -Stellung zum Phosphor gebunden ist, nur mit *einem* Phosphorkern und wird daher (unabhängig von anderen Aufspaltungen) zu einem 1:1-Dublett aufge-

spalten. In den dimeren Verbindungen wird er von zwei identischen β -Phosphoratomen zu einem 1:2:1-Triplett gespalten⁶ (Tab. 4).

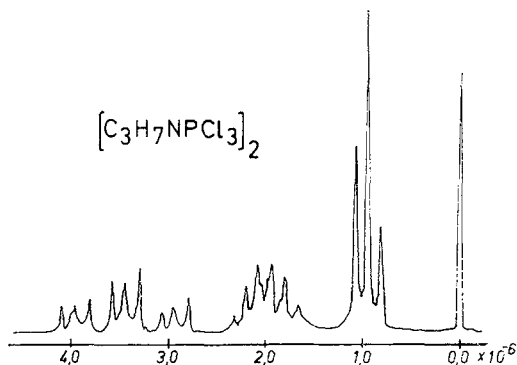


Abb. 4. ^1H -Spektrum von $(\text{PrN}=\text{PCl}_2)_2$ bei 60 MHz, gelöst in CDCl_3 , mit TMS als internem Standard

Tabelle 4. Errechnete und gefundene Aufspaltung der $-\text{CH}_2-\text{N}-$ Wasserstoffe von $(\text{RN}=\text{PCl}_3)_n$ ($n = 1, 2$)

R	monomer		Linien- zahl	dimer		Linien- zahl	Linien- zahl gef.
	errechnete ^{31}P	Aufspaltung durch ^1H		errechnete ^{31}P	Aufspaltung durch ^1H		
<i>Me</i> ⁷	Dubl.	—	2	Tripl.	—	3	3
<i>Et</i>	Dubl.	Quart.	8	Tripl.	Quart.	12	12
<i>Pr</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Bu</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Am</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Hex</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Hep</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Oct.</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Non</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>Dec</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>i-Pr</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>sec. Bu</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	6
β - <i>MeBu</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9
<i>i-Am</i>	Dubl.	Tripl.	6	Tripl.	Tripl.	9	9

An einer analogen Verbindung $(\text{PhF}_2\text{P}=\text{NMe})_2$ zeigte *Schmutzler*²⁶ ebenfalls den dimeren Aufbau (Phosphor—Stickstoff-Viererring). Die chemische Verschiebung der Methylprotonen liegt bei $-2,46$ ppm, die Kopplungskonstante $J_{\text{P, H}}$ bei 12,5 Hz, also wesentlich tiefer als bei den

²⁶ *R. Schmutzler*, Chem. Comm. **1965**, 19; Angew. Chem. **77**, 530 (1965), [internat. Ed. **4**, 709 (1965)], *F. J. Nixon* und *R. Schmutzler*, Spectrochim. Acta [London] **22**, 565 (1966).

entsprechenden Alkyliminophosphorsäuretrichloriden; ebenso ist die chemische Verschiebung des Phosphors zu tieferen Werten verschoben ($\delta_P = +56,1$ ppm)²⁷. Daraus ergibt sich, daß der P-Kern in den Chlorverbindungen mehr abgeschirmt ist als in den Fluorverbindungen.

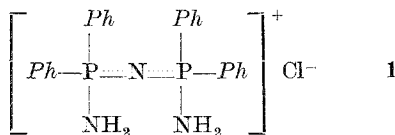
Abb. 4 (¹H-Spektrum von $(PrN=PCl_3)_2$) zeigt in Verbindung mit Tab. 4 die für die dimere Struktur geforderte Linienzahl für die Wasserstoffe am Kohlenstoff β zum Phosphor.

Abb. 5 zeigt das (durch zwei CH₂-Gruppen) zu einem Quintett aufgespaltene Phosphorsignal von Butyl- und Amyliminophosphorsäuretrichlorid.

II. Ammonolyse der Alkyliminophosphorsäuretrichloride

1. Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukte

Phosphoroxychlorid gibt mit Ammoniak²⁸ $PO(NH_2)_3$; Me_2PCl_3 ²⁹, Et_2PCl_3 ^{30, 31}, Ph_2PCl_3 ^{31, 32}, $PhPCl_4$ ^{33, 34} und $PhPBr_4$ ³⁵ geben mit Ammoniak bzw. Ammoniumchlorid bei anschließendem Erhitzen substituierte trimere bzw. tetramere Phosphornitridechloride. Bei der Reaktion von Ph_2PCl_3 mit Ammoniak in der Kälte wird ein Phosphoniumsalz (1)



erhalten^{36, 31}, wie von *Sisler*³⁷ auf anderem Wege bestätigt wurde und das zur Bildung von Metallehelaten befähigt ist³⁸. Ein Phosphoniumsalz (2)

²⁷ R. Schmutzler, priv. Mitt.

²⁸ R. Klement und O. Koch, Chem. Ber. **87**, 333 (1954).

²⁹ H. T. Searle, Proc. Chem. Soc. **1959**, 7.

³⁰ A. J. Bilbo, Z. Naturf. **15 b**, 330 (1960).

³¹ V. V. Korshak, I. A. Gribova, T. V. Artamonova und A. N. Bushmarina, Vysok. Soedineniya **2**, 377 (1960); ref. Chem. Abstr. **54**, 24479 (1960).

³² C. P. Haber, D. L. Herring und A. E. Lawton, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2116 (1958).

³³ R. A. Shaw und C. Stratton, Chem. and Ind. **1959**, 52; J. Chem. Soc. [London] **1962**, 5004.

³⁴ F. S. Humiec und I. I. Bezman, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2210 (1961).

³⁵ T. Moeller und P. Nannelli, Inorg. Chem. **1**, 721 (1962).

³⁶ I. I. Bezman und J. H. Smalley, Chem. and Ind. **1960**, 839.

³⁷ H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, Inorg. Chem. **1**, 84 (1962).

³⁸ A. Schmidpeter, R. Böhm und H. Groeger, Angew. Chem. **76**, 860 (1964); Angew. Ch. intern. Ed. **3**, 704 (1964).

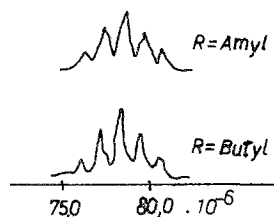
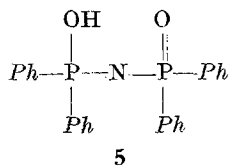
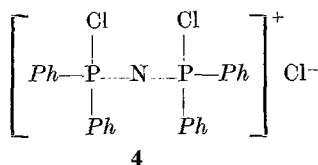
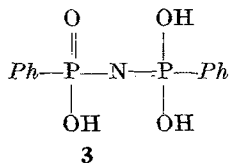
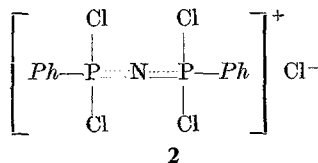


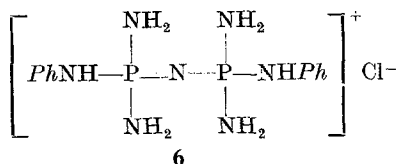
Abb. 5. ³¹P-Spektrum von Butyl- und Amyliminophosphorsäuretrichlorid bei 25 MHz, gelöst in $CDCl_3$, mit 85% H_3PO_4 als äußerem Standard

erhielt *Fluck*^{39, 40} durch besonders gewählte Bedingungen aus $PhPCl_4$ und Ammoniumchlorid bzw. aus $PhPCl_2$ und NCl_3 , das zu 3 hydrolysiert (Imido-dibenzol-diphosphonsäure).

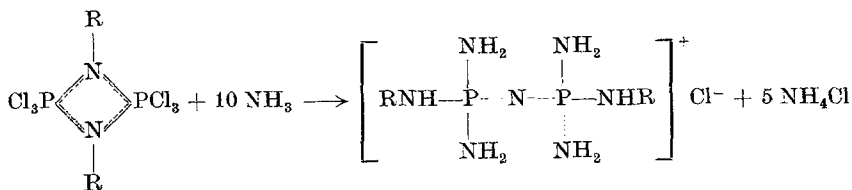


Ferner ist 4 (Imidotetraphenyl-diphosphinsäuretrichlorid) und dessen Hydrolyseprodukt (5) bekannt⁴¹ sowie auch Bis-[triphenylphosphin]-nitridechlorid^{39, 42}. Analoge Verbindungen des Typs $[Ph_2PSMe]_2N^+X^-$ ($X^- = SbCl_6^-, BPh_4^-, PF_6^-$) wurden in letzter Zeit hergestellt⁴³.

Phenyliminophosphorsäuretrichlorid ($PhN=PCl_3$)₂ gibt mit flüssigem Ammoniak das Phenyliminophosphoniumsalz 6⁴⁴.



Analog erwiesen sich die Umsetzungen der Alkylverbindungen:



R = *Me*, *Et*, *Pr*, *Bu*, *Am*, *Hex*, *i-Am*; (für R = *sec.-Bu* analog).

Bis-[alkyliminodiamidophosphin]-nitridechloride $C_2H_{16}(CH_2)_nN_7P_2Cl$ ($n = 0, 2, 4, 6, 8, 10$) stellen die ersten isolierbaren Zwischenprodukte bei

³⁹ *E. Fluck* und *R. M. Reinisch*, Chem. Ber. **96**, 3085 (1963).

⁴⁰ *E. Fluck*, Angew. Chem. **75**, 348 (1963).

⁴¹ *E. Fluck* und *F. L. Goldmann*, Chem. Ber. **96**, 3091 (1963).

⁴² *R. Appel* und *G. Büchler*, Z. Naturforschung **17b** 422 (1966) u. loc. cit.

⁴³ *A. Schmidpeter* und *H. Groeger*, Z. anorg. allgem. Chem. **345**, 106 (1966).

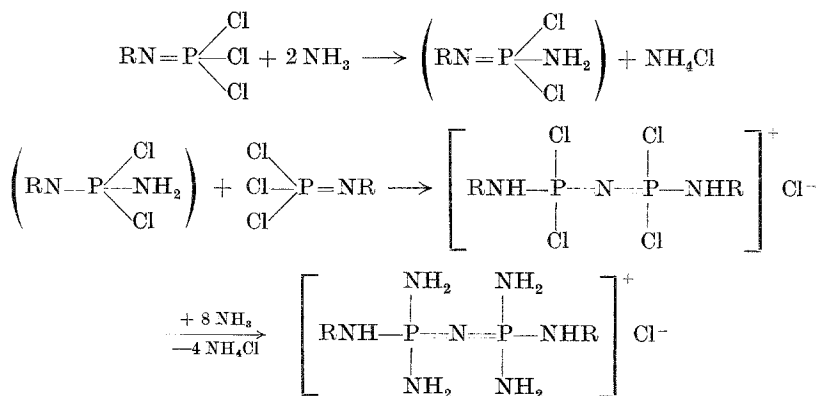
⁴⁴ *K. Utvary*, *V. Gutmann* und *Ch. Kemenater*, Mh. Chem. **96**, 1751 (1965).

der Aminolyse und Ammonolyse von Phosphor(V)chlorid durch primäre Amine und Ammoniak dar, die nicht hydrolyseempfindlich sind. Die Umsetzungen zeigen, daß ein ionisches Chloratom vorhanden ist. Die Schmelzpunkte steigen mit zunehmender Kettenlänge immer langsamer an (geringer Einfluß des Alkylrestes). Auch die entsprechenden Reineckate $[C_2H_{16}(CH_2)_nN_7P_2]$ $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ ($n = 0, 2, 4, 6$) zeigen einem Grenzwert zustrebende Schmelzpunkte gegen 186° .

Tabelle 5. Schmelzpunkte der Alkyliminophosphoniumverbindungen $[RNH \cdot P(NH_2)_2]_2N^+Cl^-$ und der entsprechenden Reineckate

	<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>Pr</i>	<i>Bu</i>	<i>Am</i>	<i>Hex</i>
Schmp. der Phosphoniumverbindungen	108—109	124—125	129—130	133	134	135—136
Schmp. der Reineckate	156	182—183	183—184	186		

Die Reaktion der Iminophosphorsäuretrichloride mit Ammoniak ist folgendermaßen denkbar:



R = Alkyl- od. Arylrest

Gestützt wird diese Annahme dadurch, daß *Fluck*^{39, 40} bei der analogen vorsichtigen Ammonolyse von $PhPCl_4$ mit NH_4Cl eine Verbindung **2** fand, die dem obigen — bis jetzt allerdings nicht isolierten — Bis-[alkyliminodichlorphosphin]-nitridchlorid entspricht. Der obige vorgeschlagene Reaktionsmechanismus erklärt auch das scheinbar anormale Verhalten bei der Ammonolyse von diäthylamido-substituiertem Phenyliminophosphorsäuretrichlorid⁴⁵.

⁴⁵ V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Veröffentlichung in Vorbereitung.

2. IR-Spektren

Die intensiven Banden bei 3100 bis 3400 cm^{-1} und bei 1555 bis 1565 cm^{-1} zeigen das Vorliegen von NH_2 -Gruppen an. Die starke Bande im Bereich von 1240 cm^{-1} (*Et*) bis 1280 cm^{-1} (*Am*) kann der $\text{P}=\text{N}$ -Valenz-

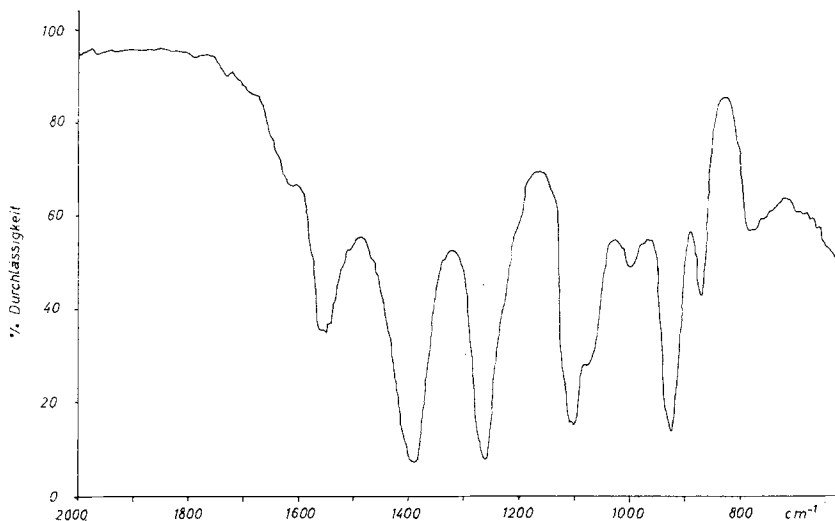


Abb. 6. IR-Spektrum von $[\text{MeNH-P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$, KBr-Preßling (0,5%)

schwingung zugeordnet werden⁴⁶; hier ist allerdings ebenfalls eine Regelmäßigkeit, betreffend die Anzahl der Kohlenstoffatome in den *n*-Aminen

Tabelle 6. Charakteristische IR-Frequenzen der Bis-[alkyliminodiamidophosphin]-nitridechloride $[\text{RNH-P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$

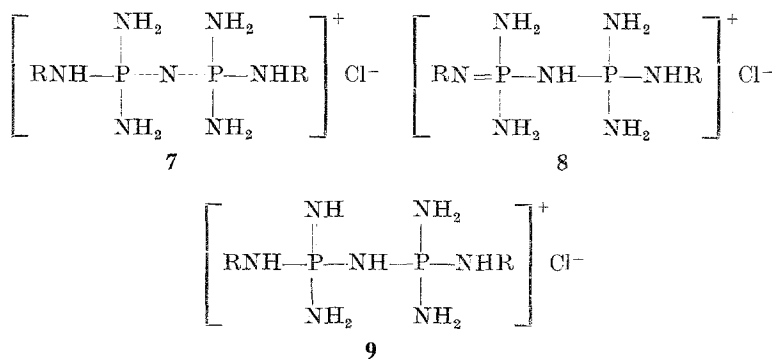
<i>Me</i>	<i>Et</i>	<i>Pr</i>	<i>Bu</i>	<i>Am</i>	<i>Hex</i>	Zuordnung
3300 —	3380 —	3410 —	3360 —	3360	3240 —	NH_2 -Valenz
3100	3200	3365	3340		2910	
1555	1565	1535	1560	1555	1555	NH_2 -Deform.
1390	1410	1395	1400		1390	C—H-Def. (aliph.)
1265	1240	1275	1245	1280	1250	$\text{P}=\text{N}$ -Valenzschw.
875	870	870	870	870		$\text{P}-\text{N}$ -Valenz

zu bemerken. Bei eingesetzten Aminen mit gerader Kohlenstoffanzahl (*Et*, *Bu*, *Hex*) liegen die entsprechenden Banden bei um 25 bis 35 cm^{-1} tieferen Frequenzen als bei denen mit ungerader Kohlenstoffanzahl (*Me*, *Pr*, *Am*) (Tab. 6). Das Fehlen der Bande bei 850 cm^{-1} (nach³) bzw. bei 820 cm^{-1} deutet ebenfalls auf die offene Kette.

⁴⁶ R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta [London] **22**, 1449 (1966).

3. NMR-Spektren

Da im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein einziges scharfes Signal gefunden wird, kommt den Verbindungen Struktur 7 zu, während für 8 und 9 zwei Resonanzsignale für den Phosphor (zwei verschieden substituierte Phosphoratome) zu erwarten sind.



Die chemische Verschiebung des Phosphors in den Alkyliminophosphoniumverbindungen liegt im Bereich von $-14,4$ bis $-15,0$ ppm (*Et* bis *Bu*; *Me* nicht ausmeßbar, da zu geringe Löslichkeit in Methanol). Die Lage zeigt außerdem die Vierbindigkeit des Phosphors an.

Experimenteller Teil

I. Alkyliminophosphorsäuretrichloride

1. Aus *n*-Alkylaminen

Beispiel: *n*-Propyliminophosphorsäuretrichlorid.

354 g (1,7 Mol) PCl_5 werden in 500 ml absol. CCl_4 suspendiert und innerhalb von 30 Min. unter äußerer Kühlung und intensivem Rühren 100 g (1,7 Mol) *n*-Propylamin, gelöst in 500 ml absol. CCl_4 , tropfenweise hinzugefügt. Nach 5stdg. Erhitzen unter Rückfluß wird abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert; die ausgefallenen weißen Kristalle werden aus wenig CCl_4 umkristallisiert und in Ampullen eingeschmolzen (N_2 -Atmosphäre).

Nur Methyliminophosphorsäuretrichlorid wurde aus PCl_5 und MeNH_2Cl hergestellt.

Die dimeren *n*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride sind weiße feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die in organischen Lösungsmitteln, wie CCl_4 , CS_2 , Et_2O , Dioxan, Benzol usw., leicht löslich sind.

2. Aus *i*-Alkylaminen

Die Darstellung erfolgte wie bei 1, jedoch wurde beim *sec.* Butyliminophosphorsäuretrichlorid folgendermaßen verfahren:

In 500 ml absol. CCl_4 werden 206 g (0,985 Mol) PCl_5 aufgeschlämmt, innerhalb von 45 Min. eine Lösung von 73 g (0,985 Mol) *sec.* Butylamin, gelöst

Tabelle 7. Daten der hergestellten (*n*-RN=PCl₃)₂

R	g Amin	g PCl ₃	ml CCl ₄	Reaktions- dauer (Stdn.)	Ausb., %	diese Arbeit	Schmp., °C Literatur
<i>Et</i>	65,1	300,8	1000	5	57,5	122—124	119—122 ¹¹
<i>Pr</i>	100	354	1000	7	60,0	118—120	112—115 ¹¹
<i>Bu</i>	73	208,5	1000	3	67,2	76—79	75—78 ¹¹
<i>Am</i>	26	62,4	500	5	65,0	69—71	70—72 ¹¹
<i>Hex</i>	100	204	1000	6	77,0	52—55	
<i>Hep</i>	50	90,6	700	6	75,0	34—35	
<i>Oct</i>	50	80,8	600	6	69,2	22—24	
<i>Non</i>	50	72,8	600	6	73,2	34—36	
<i>Dec</i>	50	66,5	500	6	79,4	48—49	

Tabelle 8. Analysenwerte und Molgewichtsbestimmungen (kryoskopisch in Benzol) der (*n*-RN=PCl₃)₂

R	Summenformel		% C	% H	% N	% Cl	% P	MG
<i>Et</i>	C ₄ H ₁₀ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	13,31	2,79	7,77	58,96	17,17	361
		Gef.	13,53	2,79	7,84	58,00	17,35	355
<i>Pr</i>	C ₆ H ₁₄ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	18,53	3,63	7,21	54,71	15,93	389
		Gef.	18,84	3,74	7,32	54,47	15,58	377
<i>Bu</i>	C ₈ H ₁₈ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	23,04	4,35	6,77	51,03	14,86	417
		Gef.	23,55	4,53	6,86	51,19	15,00	409
<i>Am</i>	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	26,97	4,98	6,30	47,80	13,92	445
		Gef.	26,82	5,13	6,37	48,05	13,47	450
<i>Hex</i>	C ₁₂ H ₂₆ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	30,42	5,50	5,93	45,10	13,12	473
		Gef.	31,57	5,59	6,01	45,28	12,93	478
<i>Hep</i>	C ₁₄ H ₃₀ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	33,52	5,98	5,57	42,41	12,37	501
		Gef.	34,40	6,07	5,59	42,20	11,94	511
<i>Oct</i>	C ₁₆ H ₃₄ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	36,30	6,44	5,29	40,25	11,72	529
		Gef.	36,11	6,49	5,09	40,70	11,82	530
<i>Non</i>	C ₁₈ H ₃₈ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	38,79	6,82	5,03	38,21	11,12	557
		Gef.	—	—	5,14	38,00	11,35	572
<i>Dec</i>	C ₂₀ H ₄₂ N ₂ Cl ₆ P ₂	Ber.	41,02	7,17	4,78	36,40	10,60	585
		Gef.	—	—	4,68	36,59	10,81	572

Tabelle 9. Experimentelle Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der *i*-Alkyliminophosphorsäuretrichloride (*i*-RN=PCl₃)_n (*n* = 1, 2)

R	Summenformel*	g Amin	g PCl ₃	ml CCl ₄	Reakt.- dauer (Stdn.)	Ausb., %	Schmp.
<i>i-Pr</i>	C ₆ H ₁₄ N ₂ Cl ₆ P ₂	145	513	1000	8	41,0	Schmp. 71—73°
<i>sec. Bu</i>	C ₄ H ₉ NCl ₃ P	73	206	1000	7	47,0	Sdp. ₁₂ 58,5—59,5° <i>n</i> _D ²⁰ = 1,4800
<i>β-MeBu</i>	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Cl ₆ P ₂	15,2	36,5	500	5	52,8	Schmp. 37—39°
<i>i-Am</i>	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ Cl ₆ P ₂	100	240	1000	6	51,8	Schmp. 74—77°

* Die C-, H-, N-, Cl-, P- und MG-Bestimmungen aller Verbindungen stimmten mit den ber. Werten befriedigend überein.

Tabelle 10. Analyseergebnisse der Alkyliminophosphoniumsalze $[\text{RNH}\cdot\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$

R	Stoffformel	Methode	Ring- menge (g)	Ausb., %	Schmp. (°C)	% C	% H	% N	% Cl	% P
<i>Me</i>	$\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	17,6	47,4	108—109	Ber. 10,21 Gef. 9,93	6,80	41,60	15,10	26,17
<i>Et</i>	$\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	15,5	31,4	124—125	Ber. 18,24 Gef. 18,66	7,59	40,80	15,11	26,59
<i>Pr</i>	$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	15,2	33,4	129—130	Ber. 24,69 Gef. —	7,56	37,21	13,48	23,57
<i>Bu</i>	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	10,2	32,4	133	Ber. 30,03 Gef. —	8,24	33,42	12,18	21,29
<i>Am</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	7,0	30,0	134	Ber. 34,61 Gef. —	—	30,68	11,11	19,41
<i>Hex</i>	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	12,4	46,8	135—136	Ber. 38,42 Gef. —	9,21	28,11	10,22	17,85
<i>sec. Bu</i>	$\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{ClP}_2$	B	33,4	63,0	188—189	Ber. 30,03 Gef. —	—	27,60	10,10	17,53
<i>i-Am</i>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{ClP}_2$	A	16,9	36,2	113—114	Ber. 34,61 Gef. —	—	26,10	9,47	16,51

Weiß, glänzende Kristallnadeln, in Wasser, Methanol, Äthanol, Pyridin, Acetonitril, DMF, DMSO gut, in Aceton weniger gut löslich, sehr wenig löslich in CHCl_3 , CCl_4 , Benzol und Äther.

Eine Molekulargewichtsbestimmung war wegen der Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen kryoskopischen bzw. ebullioskopischen Lösungsmitteln nicht möglich.

in 500 ml absol. CCl_4 , tropfenweise hinzugefügt, und nach der ersten exothermen Reaktion 7 Stdn. am Rückfluß unter intensivem Rühren erhitzt. Nach 1stdg. Rühren in der Kälte wird das Lösungsmittel am Dünnschichtverdampfer bei möglichst tiefer Temperatur abdestilliert. Die zurückgebliebene zähe Lösung wird zweimal vakuumdestilliert.

II. Ammonolyse der Alkyliminophosphorsäuretrichloride

Methode A: Reaktion der Alkyliminophosphorsäuretrichloride mit flüssigem NH_3 .

Beispiel: Reaktion von $(\text{MeN}=\text{PCl}_3)_2$

17,6 g (0,053 Mol) $(\text{MeN}=\text{PCl}_3)_2$ werden portionenweise in etwa 30 ml (etwa 1,5 Mol) fl. NH_3 eingetragen und das ganze System langsam auf Zimmertemp. gebracht. Zur Entfernung des Ammoniumchlorids wird der Rückstand in 150 ml absol. CHCl_3 suspendiert, mit 25 g (0,34 Mol) Et_2NH versetzt und 5 Stdn. am Rückfluß gekocht (bis kein Ammoniak-Geruch mehr wahrgenommen wird). Der filtrierte Rückstand wird nochmals mit heißem CHCl_3 ausgezogen, reichlich mit absol. Äther gewaschen und im Vak. getrocknet.

Methode B: Reaktion der Alkyliminophosphorsäuretrichloride mit an Ammoniak gesättigter Chloroformlösung. Beispiel: Reaktion von sec. BuN = PCl₃

In etwa 200 ml absol. CHCl_3 , das während 90 Min. mit trockenem NH_3 bei etwa -10° gesättigt wurde, werden unter Rühren 33,7 g (0,16 Mol) des monomeren sec. Butyliminophosphorsäuretrichlorids, gelöst in 200 ml absol. CHCl_3 , zugesetzt, noch 2 Stdn. in der Kälte gerührt, anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und vom weißen Niederschlag abfiltriert. Die weitere Aufarbeitung des heterogenen festen Niederschlages mit $\text{Et}_2\text{NH}/\text{CHCl}_3$ zur Entfernung von NH_4Cl geschieht wie bei Methode A. Der nach Auflösen der Verbindungen in dest. Wasser gefundene Chlorgehalt ist identisch mit dem durch einen *Wurzschmitt*-Aufschluß gefundenen (ionischen Cl-Atom).

Tabelle 11. Daten der Reineckate

R	Formel	Schmp., (°C)		% N
Me	$[\text{C}_2\text{H}_{16}\text{N}_7\text{P}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	156	Ber.	35,18
			Gef.	34,91
Et	$[\text{C}_4\text{H}_{20}\text{N}_7\text{P}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	182—183	Ber.	33,24
			Gef.	33,02
Pr	$[\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_7\text{P}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	183—184	Ber.	31,78
			Gef.	31,97
Bu	$[\text{C}_8\text{H}_{28}\text{N}_7\text{P}_2][\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$	186	Ber.	30,22
			Gef.	32,07

Darstellung der Reineckate

Beispiel: Umsetzung der Äthylphosphoniumverbindung mit Reineckesalz. Äquimolare Mengen der Äthylverbindung $[\text{EtNH}-\text{P}(\text{NH}_2)_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ (2 g) und Reineckesalz $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ (2,2 g) werden in 60 ml Methanol gelöst, die dunkelrote Lösung zum Sieden erhitzt, tropfenweise mit Wasser bis zur Kristallisation versetzt, die Kristalle abgesaugt und reichlich mit Äther gewaschen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 237) gemacht; die Alkyliminophosphorsäuretrichloride wurden im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 1350 cm^{-1} in CCl_4 , von 1350 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} in CS_2 und die Phosphoniumsalze als KBr-Preßlinge (0,5%) aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer RS 2 (Allied Electric Ind.) gemacht, die ^1H -Spektren bei 60 MHz, die ^{31}P -Spektren bei 25 MHz. Die Protonenspektren wurden in CCl_4 - bzw. CDCl_3 -Lösung mit TMS als innerem Standard in Röhren von 4,6 mm Durchmesser, die ^{31}P -Spektren für die Alkyliminophosphorsäuretrichloride in benzol. Lösung, jene der Phosphoniumsalze in methanol. Lösung, beide mit 85% H_3PO_4 als äußerem Standard, in Röhren von 9 mm Durchmesser aufgenommen. Die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten wurden nach der Eichung nach der Seitenbandmethode bestimmt.

Bandentabelle

 $(\text{EtN}=\text{PCl}_3)_2$

2990 (m), 2940 (m), 2880 (w), 2860 (w, Sch), 1465 (w), 1455 (m), 1385 (m), 1360 (m), 1315 (m), 1200 (m, Sch), 1165 (sst), 1150 (sst), 1090 (w), 975 (m), 865 (sst), 765 (sst), 700 (w, Sch), 655 (st) cm^{-1} .

 $(\text{PrN}=\text{PCl}_3)_2$

2990 (st), 2940 (m), 2880 (m), 2850 (w, Sch), 1465 (m), 1450 (m), 1380 (w), 1370 (w), 1315 (w), 1270 (w), 1165 (sst), 1150 (st), 1110 (w), 930 (sst), 895 (m), 825 (sst), 740 (w, Sch), 710 (st) cm^{-1} .

 $(\text{BuN}=\text{PCl}_3)_2$

2970 (st), 2940 (m), 2880 (m), 2865 (m, Sch), 1460 (m), 1450 (m), 1375 (w), 1320 (w), 1240 (w), 1165 (sst), 1140 (m), 1115 (m), 1010 (w), 980 (w), 950 (m), 855 (sst), 780 (m), 700 (sst) cm^{-1} .

 $(\text{AmN}=\text{PCl}_3)_2$

2965 (st), 2935 (m), 2880 (m), 2865 (m, Sch), 1460 (w), 1380 (w), 1220 (w), 1165 (sst), 1145 (st)*, 1030 (w), 1010 (w), 990 (w), 975 (w), 855 (st), 820 (st), 730 (m, Sch), 705 (sst) cm^{-1} .

 $(\text{HexN}=\text{PCl}_3)_2$

2970 (st), 2935 (m), 2885 (m), 2865 (m), 1460 (w), 1380 (w), 1240 (w), 1210 (w), 1165 (sst), 1035 (w), 1005 (w), 910 (st), 845 (sst), 785 (m), 710 (st) cm^{-1} .

 $(\text{HepN}=\text{PCl}_3)_2$

2970 (st), 2935 (sst), 2885 (m), 2865 (m), 1465 (m), 1455 (m), 1380 (w), 1310 (w), 1175 (st), 940 (w), 865 (m), 825 (w), 715 (w) cm^{-1} .

 $(\text{OctN}=\text{PCl}_3)_2$

2970 (st), 2940 (st), 2885 (m), 2865 (m), 1470 (m), 1460 (m), 1380 (w), 1210 (w), 1170 (sst), 960 (w), 890 (m), 845 (m), 795 (w), 770 (w), 715 (m) cm^{-1} .

 $(\text{NonN}=\text{PCl}_3)_2$

2955 (st), 2925 (sst), 2870 (m, Sch), 2850 (st), 1465 (m), 1450 (m, Sch), 1375 (w), 1315 (w), 1165 (sst), 985 (w), 905 (m), 853 (st), 820 (m), 780 (m), 710 (st) cm^{-1} .

 $(\text{DecN}=\text{PCl}_3)_2$

2960 (st), 2925 (sst), 2870 (m), 2855 (st), 1470 (m), 1460 (m, Sch), 1445 (w, Sch), 1375 (w), 1315 (w), 1165 (sst), 985 (w), 935 (st), 905 (m), 870 (st), 840 (st), 800 (st), 710 (st) cm^{-1} .



2975 (sst), 2935 (m), 2875 (m), 1470 (w), 1455 (m), 1405 (m), 1385 (m),
1370 (st), 1290 (w), 1185 (sst), 1150 (sst), 1070 (st), 907 (sst), 810 (sst),
645 (st) cm^{-1} .



(Kapillaraufnahme) 2970 (m), 2930 (sst), 2875 (st), 1425 (sst), 1375 (sst),
1335 (sst), 1300 (sst, Sch), 1275 (sst), 1260 (sst), 1145 (sst), 1120 (m), 1080
(m), 1025 (m), 995 (w), 965 (m), 890 (m), 810 (st), 780 (m), 735 (m), 700
(w) cm^{-1} .



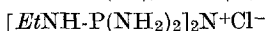
2970 (sst), 2945 (m, Sch), 2905 (w), 2880 (m), 1470 (m), 1460 (m), 1390 (w),
1373 (m), 1340 (w), 1315 (w), 1245 (w), 1165 (sst), 1130 (w), 1035 (w), 990
(w), 945 (w), 860 (sst), 840 (m, Sch), 750 (m), 700 (st) cm^{-1} .



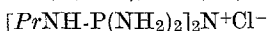
2975 (st), 2940 (m), 2880 (m), 1460 (m), 1385 (w), 1290 (w), 1260 (w), 1160
(m), 1140 (m), 1020 (w), 970 (w, Sch), 935 (m), 835 (m), 810 (m), 765 (w),
725 (m), 685 (w) cm^{-1} .



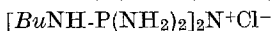
3330—3100 (sst), 2820 (m), 1555 (st), 1390 (sst), 1265 (sst), 1110 (sst),
1100 (sst), 1080 (st, Sch), 1005 (m), 925 (sst), 875 (m), 790—770 (m) cm^{-1} .



3380—3200 (sst), 2985 (st), 2940 (m), 2885 (m), 1565 (st), 1410 (st), 1240
(st), 1130 (sst, Sch), 1120 (sst), 1090—1080 (sst), 1060—1040 (st), 1000
(st, Sch), 985 (sst), 925 (sst), 870 (st), 790 (st) cm^{-1} .



3410—3365 (sst), 3280—3240 (sst), 2960 (st), 2940 (st, Sch), 2885 (m),
1535 (m), 1395 (st), 1275 (sst), 1100 (st), 1085—1065 (st, Sch), 1035 (st),
930 (st), 870 (w, Sch), 805 (m) cm^{-1} .



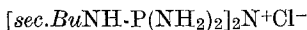
3360—3340 (st, Sch), 3240 (sst), 2960 (st), 2935 (st), 2870 (m), 1560 (m),
1400 (st), 1245 (sst), 1120 (st), 1095 (st), 1045 (st), 990 (st), 930 (st), 870
(w, Sch), cm^{-1} .



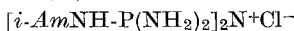
3360 (st, Sch), 3240 (sst), 2965 (st), 2935 (st), 2865 (st), 1555 (st), 1400 (st),
1280 (st), 1100 (st), 1030—1000 (st, Sch), 945 (st), 870 (w, Sch) * cm^{-1} .



3240—2910 (sst), 2870 (sst, Sch), 1555 (st), 1390 (sst), 1250 (st), 1100 (st),
1040—1000 (m, Sch), 940—920 (m, Sch) cm^{-1} .



3320—3180 (sst), 3060 (st), 2930 (st), 2880 (m), 2830 (m), 1550 (st), 1460
(m, Sch), 1430 (m), 1390 (m), 1265 (w), 1100 (sst), 1080—970 (st, Sch), 900
(m) cm^{-1} .



3260—3220 (sst), 2950 (sst), 2930 (sst, Sch), 2860 (st), 1550 (st), 1460 (m),
1400 (st), 1240 (st), 1100 (sst), 1080—970 (st, Sch), 940 (st) cm^{-1} .

* Angedeutet.