

**Fluordiazadiphosphetidine, 13. Mitt.:**  
**Die Reaktion von 2,2,2,4,4,4-Hexafluor-1,3-dimethyl-  
 1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidindin mit Alkoholen**

**Heinrich Hahn, Erich Toifl, Wolfgang Meindl und Kurt Utvary\***

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,  
 A-1060 Wien, Österreich

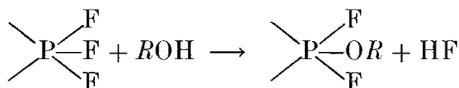
(Eingegangen 11. Januar 1984. Angenommen 20. Februar 1984)

*Fluorodiazadiphosphetidines, XIII: The Reaction of 2,2,2,4,4,4-Hexafluoro-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidines with Alcohols*

Nucleophilic substitution reactions of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  with alcohols have been studied. In case of  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  as starting material an excess of this compound acts as an HF-acceptor. In this way mono- or di-alkoxysubstituted diazadiphosphetidines are obtained. If the starting material is a substituted ring or if an aromatic alcohol is employed, the alcohol component has to be in form of the lithium salt.

[*Keywords: Aza; Cyclic (non-carbon); Heterocyclic (N, P); Phospha; Alcohol*]

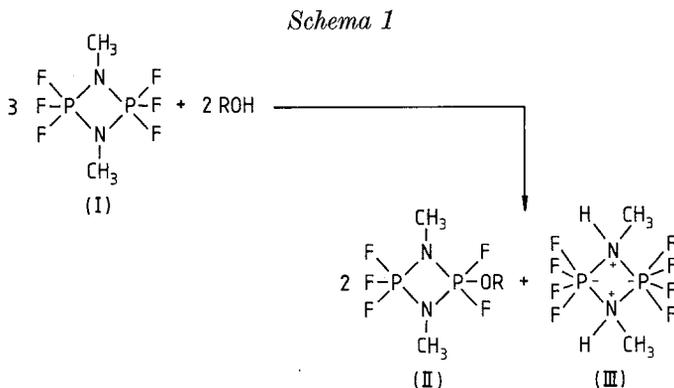
Nachdem gezeigt werden konnte, daß Hexafluor-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidindin mit geeigneten Substituenten am Stickstoff als Fluorwasserstoffakzeptoren wirken können<sup>1,2</sup>, lag es nahe, diese Eigenschaften in entsprechenden Reaktionen auszunützen. Hierzu boten sich die Reaktionen von Fluordiazadiphosphetidindinen mit verschiedenen Alkoholen, Aminen<sup>3</sup> und Mercaptanen<sup>4,5</sup> an.



Als Modellverbindung für alle in diesem Zusammenhang untersuchten Reaktionen wurde 2,2,2,4,4,4-Hexafluor-1,3-dimethyl-1,3,2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-diazadiphosphetidindin (**I**) herangezogen. Erwartungsgemäß wurde bei den Reaktionen von **I** mit Alkoholen neben den alkoxy-substituierten Verbindungen (**II**) auch 2,2,2,2,4,4,4,4-Octafluor-1,3-dimethyl-

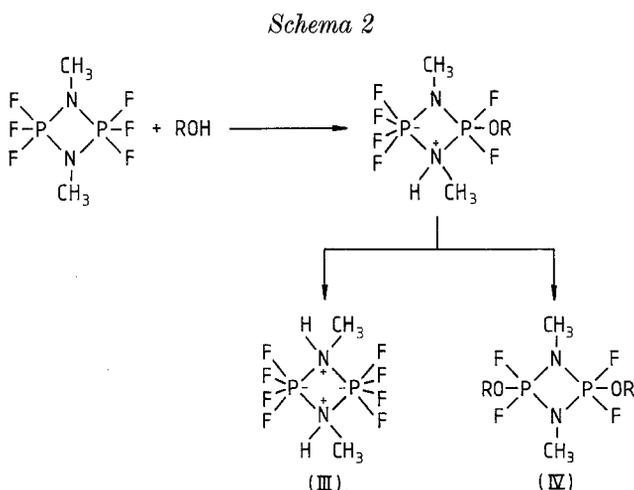
1,3,2λ<sup>6</sup>,4λ<sup>6</sup>-diazadiphosphatetidin (**III**) in sehr guter Ausbeute erhalten.

Die Reaktionen mit *n*-Alkanolen verliefen glatt und eindeutig sowie mit guten Ausbeuten. Es wurden dabei, je nach dem molaren Verhältnis der Reaktanden, mono- bzw. di-substituierte Fluordiazadiphosphetidine erhalten. Bei einem Molverhältnis (Alkohol:I) 2:3 erhält man hauptsächlich monosubstituierte Fluordiazadiphosphetidine (Schema 1).



Bei einem Molverhältnis von 1:2, langsamer Alkohözugabe und großer Verdünnung läßt sich die Ausbeute auf 99% der Theorie (bezogen auf den Alkohol) steigern.

Bei einem Molverhältnis von 1:1 erhält man fast ausschließlich di-substituierte Alkoxyfluordiazadiphosphetidine (**IV**) (Schema 2).



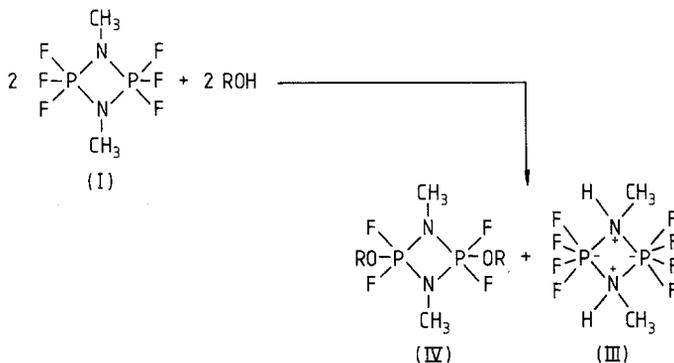
Durch rasche Zugabe des Alkohols und Arbeiten in konzentrierteren Lösungen kann die Ausbeute gesteigert werden.

Mono- und dialkoxysubstituierte Fluordiazadiphosphetidine sind relativ leichtflüchtige Substanzen und haben ausgesprochen toxische Eigenschaften. Schon in großer Verdünnung treten beim Menschen starke miotische Symptome und verstärkte Schleimhautsekretion auf. Die Pupillenverengung ist allerdings reversibel.

Da die Bildung der disubstituierten Verbindung über die Zwischenstufe des mono-substituierten Diazadiphosphetidins ablaufen muß, sind grundsätzlich zwei Reaktionsabläufe denkbar:

a) Reaktion des Diazadiphosphetidins mit dem Alkohol unter intramolekularer Fluorwasserstoffübertragung, Spaltung des P—N-Vierringes und paarweiser Rekombination der monomeren Einheiten (Schema 3).

Schema 3

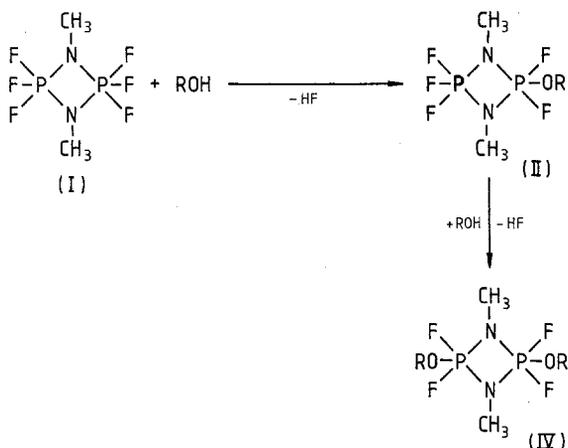


b) Reaktion des mono-substituierten Diazadiphosphetidins unter intermolekularer Fluorwasserstoffübertragung auf noch nicht reagiertes  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ . Dies setzt allerdings voraus, daß die mono-substituierte Verbindung zumindest genauso schnell mit dem Alkohol reagiert wie  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  (Schema 4).

Gegen a) spricht folgendes:  $\text{CH}_3\text{NHPF}_4$  bzw. allgemein  $\text{RNHPF}_4$  dimerisiert nicht zur Verbindung **III**. Die mono-substituierte Verbindung **II** kann zwar mit Alkoholen in die di-substituierte Verbindung **IV** übergeführt werden, die Verbindung **III** entsteht dabei aber nicht. Dagegen machen die experimentellen Ergebnisse den Reaktionsweg (b) wahrscheinlich. Setzt man  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  und  $\text{ROH}$  im Molverhältnis 2 : 1 ein, so erhält man das mono-alkoxysubstituierte Diazadiphosphetidin in 70—90%iger Ausbeute. Läßt man hingegen  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  und Alkohol im streng stöchiometrischen Verhältnis 3 : 2 reagieren, so erhält man

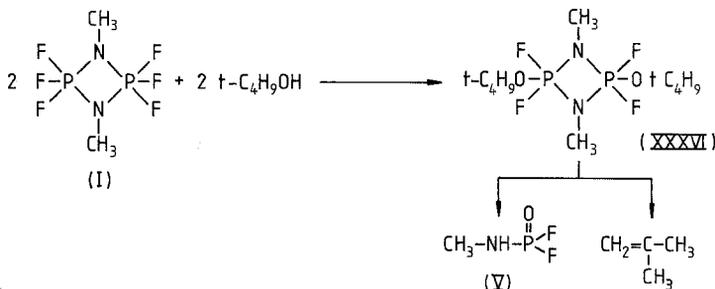
neben etwa 60% Monosubstitution ca. 40% der di-substituierten Verbindung. Die Ausbeuteangaben beziehen sich auf die im Unterschluß eingesetzte Komponente, also den Alkohol. Die Verbindung **III** wurde in jedem Fall in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Schema 4



Die Reaktion von **I** mit *t*-Butanol verläuft vermutlich aus sterischen Gründen erheblich langsamer und ergibt im Gegensatz zur Reaktion von *n*-Alkoholen andere Verbindungen. So wird zwar bei der Umsetzung von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit *t*-Butanol die Verbindung **III** erhalten; die Ausbeute ist allerdings nicht quantitativ. Das erwartete di-substituierte Diazadi-phosphetidin konnte nicht isoliert werden. Gefunden wurde aber die Verbindung  $\text{CH}_3\text{NHPOF}_2$  (**V**), die schon von *W. Roesky*<sup>6</sup> auf anderem Weg hergestellt worden ist. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wurde Isobuten erhalten<sup>7</sup>. Daraus läßt sich nun folgender Reaktionsverlauf ableiten (Schema 5):

Schema 5

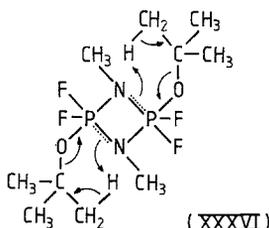


Für die Bildung von Isobuten kommen zwei Wege in Betracht:

1. Abspaltung von *t*-Butylfluorid und anschließende Elimination von HF, welche in Gegenwart von Phosphor(V)-Verbindungen leicht eintritt<sup>8</sup>. Das abgespaltene HF reagiert mit dem Eliminationsprodukt zu V.

2. Direkte Abspaltung von Isobuten unter gleichzeitigem Zerfall des P—N-Vierringes, da die Elektronenpaare am Stickstoff für die Reaktion benötigt werden und somit für die Ringstabilisierung nicht mehr zur Verfügung stehen (Schema 6).

Schema 6



Dieser Reaktionsverlauf ist analog zu dem aus der Kohlenstoffchemie bekannten Ablauf der thermischen Esterelimination<sup>9,10</sup>. Auf Grund der nachfolgend beschriebenen Ergebnisse scheint dieser Weg (2) der wahrscheinlichste zu sein.

Nachdem mit *t*-Butanol die gewünschte alkoxy-substituierte Verbindung XXXVI nicht erhalten werden konnte, wurde versucht, diese Verbindung durch Reaktion von  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  mit Lithium-*t*-butylat herzustellen. Da bei dieser Reaktion Lithiumfluorid statt Fluorwasserstoff entsteht, war anzunehmen, daß ein Zerfall von Verbindung XXXVI nicht eintritt. Tatsächlich wurde auf diesem Weg die gewünschte Verbindung XXXVI erhalten und spektroskopisch (NMR, MS, IR) identifiziert. XXXVI zersetzt sich in wenigen Tagen unter Abspaltung von Isobuten zu V. Es kann daher mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß beim Zerfall von XXXVI kein *t*-Butylfluorid entsteht, sondern durch Elimination Isobuten und Phosphorsäuremethylimidfluorid (V) gebildet werden.

Phenole reagieren mit  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  nicht, obwohl die Azidität des H-Atoms hier größer ist als bei den aliphatischen Alkoholen.

Läßt man allerdings Lithiumphenolate mit  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  reagieren, so erhält man sowohl das mono- (~ 50%) als auch das disubstituierte Diazadiphosphetidin.

Benzylalkohol reagierte zwar mit I unter Bildung von

$(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$ , doch konnte das entsprechende monoalkoxysubstituierte Diazadiphosphetidin nicht isoliert werden. Das disubstituierte Produkt war hingegen über das Lithiumalkoholat zugänglich.

### Experimenteller Teil

#### Reaktionsschema A

Zu einer Lösung von 46,8 g (0,2 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 250 ml des absoluten Lösungsmittels wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 0,1 mol des Alkohols in ca. 60 ml Lösungsmittel zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch 12 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde der Niederschlag  $(\text{CH}_3\text{NHPF}_4)_2$  in der Handschuhbox über eine Glasfritte (G2) abgesaugt und getrocknet. Das Filtrat wurde nach dem Abdampfen des Lösungsmittels am Rotavapor einer Destillation unterworfen.

#### Reaktionsschema B

Zu einer Lösung von 14,3 g (0,05 mol) 2,2,2,4,4-Pentafluor-1,3-dimethyl-4(2-propen-1-oxy)-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetidin (XXIV) in 100 ml abs.  $\text{CCl}_4$  wurden bei Siedetemperatur 8,4 g (0,05 mol) Brom langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch entfärbte sich langsam und wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende leicht gelbliche Öl im Hochvakuum destilliert. Für die Analyse wurde das noch leicht gelbliche Öl nochmals destilliert und so ein farbloses Produkt erhalten.

#### Reaktionsschema C

Zu einer Lösung von 9,4 g (0,1 mol) Phenol in 50 ml abs. Ether wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,1 mol Butyllithium in Hexan zugetropft und anschließend noch 30 min zum Sieden erhitzt. Diese Lösung wurde zu 48,0 g (0,205 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 100 ml Ether bei Raumtemperatur langsam zugetropft und dann noch bei Siedetemperatur 1 h nachgerührt. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte (G4) abgesaugt, der Ether am Rotavapor entfernt und das verbleibende Öl im Hochvakuum destilliert.

#### Reaktionsschema D

Zu einer Lösung von 46,8 g (0,2 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 200 ml des absoluten Lösungsmittels wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,2 mol des Alkohols in 100 ml Lösungsmittel schnell zugetropft und dann 12 h nachgerührt. Der kristalline Feststoff (Verbindung III) wurde über eine Glasfritte (G2) in der Handschuhbox abgesaugt und anschließend getrocknet. Das Filtrat wurde am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit und entweder einer Destillation unterworfen oder aber durch Umkristallisation gereinigt. Die Substanzen XX, XXXIX, XXXXII und XXXXIII wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Die Verbindungen XXXVII, XXXVIII und XXXIX wurden nicht destilliert, sondern nur die leichterflüchtigen Bestandteile mit einem Kp. = < 373 K/0,13 Pa abdestilliert.

#### Reaktionsschema E

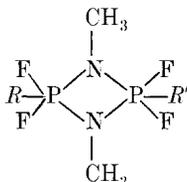
Zu einer Lösung von 0,15 mol des Alkohols in 200 ml abs. Ether wurden bei Raumtemperatur 0,15 mol einer Butyllithiumlösung in Hexan zugetropft und anschließend noch 2 h zum Sieden erhitzt. Diese Lösung wurde nach dem

Erkalten zu einer Lösung von 11,7 g (0,075 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  in 100 ml Ether zugetropft und nach vollständiger Zugabe noch 4 h lang zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das LiF über eine Glasfritte (G4 oder G5) in der Handschuhbox abgesaugt und das Lösungsmittel abrotavapiert. Das verbleibende Öl wurde entweder destilliert (Verbindung **XXXV**) oder sublimiert im Hochvakuum (**XXXVI**) oder umkristallisiert: Verbindungen **XXXIX**, **LII**, **LV**, **LVI** aus Ether; die Substanz **XXXVIII** wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die Verbindungen **LIII** und **LIV** aus Acetonitril umkristallisiert. Die Verbindung **LVII** wurde durch Extraktion mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in einem Soxhletextraktor erhalten, wobei nach 3 Wochen die Extraktion beendet wurde.

#### Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit *t*-Butanol

23,4 g (0,1 mol)  $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$  und 7,4 g (0,1 mol) *t*-Butanol wurden 24 h lang in 100 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff (**III**) wurde in der Trockenbox abgesaugt. Das Lösungsmittel wurde anschließend über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Zunächst wurde eine Fraktion erhalten, die neben  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  noch eine leichterflüchtige Komponente enthielt. Ein IR-Spektrum in der Gasphase zeigte, daß es sich dabei um Isobuten handelte. Nach vollständiger Abtrennung des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Ausbeute: 8,3 g (72% d. Theorie) V. Kp. = 328 K/1 500 Pa.

Das Verhältnis der neu hergestellten Verbindungen des allgemeinen Typs



findet man in Tabelle 1 (mit  $R = \text{F}$ ,  $R' = \dots$ : monosubstituierte Diazadiphosphetidine, Verbindungen **VI—XXX**; mit  $R = R' = \dots$ : disubstituierte Diazadiphosphetidine, Substanzen **XXXI—LVIII**).

Die Verbindungen **VI** und **XXXI** sind schon literaturbekannt<sup>13</sup>, doch wurden sie erstmalig nach dem neuen Syntheseweg hergestellt.

#### Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian MAT-SM-1B-Gerät aufgenommen. Die Elektronenenergie betrug 70 eV, der relative Fehler der Intensitäten  $\pm 5\%$ . Peaks mit einer relativen Intensität  $< 5\%$  wurden im allgemeinen nicht angeführt. Über eine Interpretation der Massenspektren wird gesondert berichtet<sup>14</sup>. [ $m/e$  (relat. Intensitäten).]

**VII**: 260 (13), 241 (3), 215 (39), 213 (17), 199 (8), 143 (42), 118 (17), 117 (8), 116 (100), 115 (92), 114 (68), 105 (6), 87 (5), 69 (12), 30 (13), 29 (17), 28 (20).

**XVI**: 318 (11), 298 (8), 273 (13), 234 (6), 215 (100), 202 (24), 201 (81), 199 (12), 186 (6), 173 (23), 172 (87), 156 (5), 145 (6), 144 (5), 127 (5), 118 (44), 117 (6), 116 (60), 115 (12), 114 (20), 107 (7), 104 (6), 100 (10), 99 (5), 98 (6), 88 (8), 85 (5), 69 (15), 60 (12), 59 (48), 45 (12), 43 (14), 42 (83), 41 (5).

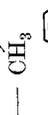
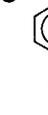
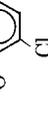
**XVII**: 233 (6), 215 (24), 118 (5), 91 (8), 90 (11), 89 (100), 88 (47), 75 (5), 61 (46), 60 (30), 45 (5).

Tabelle 1. Experimentelle Daten für die Verbindungen VI—LVIII

$R = F, R' =$	Verbindungs- nummer	Darstellungs- methode	Lösungsmittel	Ausbeute [% d. Th.]	Physikal. Eigenschaften Kp./Druck [K/Pa] bzw. Fp. [K]
—OCH <sub>3</sub>	VI	A	CCl <sub>4</sub>	62	308/1 800
—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	VII	A	CCl <sub>4</sub>	76	313—313,5/1 500
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	VIII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	70	325—326/1 460
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	IX	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	75	302/270
—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	X	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	78	317/270
—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	XI	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	76	349—350/0,13
—OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	XII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	70	340/0,13
—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	XIII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	77	315/0,13
—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	XIV	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44	345/0,13
—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	XV	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	49	339—341/0,13
—OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	XVI	A	CCl <sub>4</sub>	52	331—332/2
—OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	XVII	A	CCl <sub>4</sub>	89	328/0,7
—OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br	XVIII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	54	337/267
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Cl	XIX	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	60	321/267
—OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	XX	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	58	315/1 300
—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	XXI	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	66	358/1,3
—OC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Br	XXII	A	CCl <sub>4</sub>	81	336—339/40
—OCH <sub>2</sub> CH(NO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	XXIII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	89	345—346/0,7
—OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	XXIV	A	CCl <sub>4</sub>	99	304—305/2,7
—OCH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	XXV	B	CCl <sub>4</sub>	79	329—330/0,7
—O— 	XXVI	C	Et <sub>2</sub> O/Hexan	72	318/40
—O— 	XXVII	A	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	81	332/1,3
—O— 	XXVIII	C	Et <sub>2</sub> O/Hexan	54	317/10

	XXIX	C	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	48	338/8
	XXX	C	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	42	341/26
mit <i>R = R'</i>					
—OCH <sub>3</sub>	XXXI <sup>13</sup>	D	CCl <sub>4</sub>	93	337—338
—OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	XXXII	D	CCl <sub>4</sub>	91	349—350/1 600
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	XXXIII	D	CCl <sub>4</sub>	76	328—329/2,7
—OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	XXXIV	D	CCl <sub>4</sub>	86	323/1,3
—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	XXXV	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	75	338—340/0,7
—OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	XXXVI	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O	25	343—345 (Zersetzg.)
—OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	XXXVII	D	CCl <sub>4</sub>	59	268—270
—OCH <sub>2</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	XXXVIII	D	CCl <sub>4</sub>	90	393/0,01*
—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	XXXIX	D	CCl <sub>4</sub>	93	383/0,01*
—OCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	XXXX	D	CCl <sub>4</sub>	72	347—348
—OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	XXXXI	D	CCl <sub>4</sub>	93	313—314/0,7
—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	XXXXII	D	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	66	346—348
—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	XXXXIII	D	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	51	344—345
—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	XXXXIV	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	36	375—377
—OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	XXXXV	D	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45	343—344
—O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Br	XXXXVI	D	CCl <sub>4</sub>	81	368—373/0,7
—O— 	XXXXVII	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	89	317—319
—O— 	XXXXVIII	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	92	331—333
—O— 	XXXXIX	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	57	362—365
(CH <sub>3</sub> ) 	L	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	94	323—328
					

Tabelle I (Fortsetzung)

$R = F, R' =$	Verbindungs- nummer	Darstellungs- methode	Lösungsmittel	Ausbeute [% d. Th.]	Physikal. Eigenschaften Kp./Druck [K/Pa] bzw. Fp. [K]
	<b>LI</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	75	378—380
	<b>LII</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	82	363—366
	<b>LIII</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	85	370—372
	<b>LIV</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	81	393—396
	<b>LV</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	43	321—323
	<b>LVI</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	78	357—358
	<b>LVII</b>	E	<i>THF</i> /Hexan/ <i>Et</i> <sub>2</sub> O	22	Zersetzung ab 523
	<b>LVIII</b>	E	<i>Et</i> <sub>2</sub> O/Hexan	62	305—309

\* Kp. wurde durch Extrapolation bestimmt.

**XXVIII:** 340 (8), 338 (7), 223 (16), 221 (18), 215 (41), 202 (5), 199 (7), 142 (82), 128 (18), 118 (23), 116 (30), 115 (7), 114 (65), 109 (82), 108 (17), 107 (100), 106 (17), 69 (10), 44 (15), 42 (5), 32 (5), 29 (12), 28 (31), 27 (47).

**XXI:** 285 (21), 266 (11), 215 (70), 213 (13), 199 (13), 169 (5), 168 (42), 167 (7), 140 (11), 118 (52), 117 (5), 116 (68), 115 (25), 114 (100), 107 (13), 104 (5), 99 (7), 98 (7), 88 (5), 87 (6), 85 (8), 69 (25), 56 (6), 55 (96), 54 (84), 53 (5), 52 (5), 42 (8).

**XXII:** 354 (3), 352 (4), 237 (27), 235 (23), 215 (36), 213 (11), 199 (6), 156 (19), 123 (20), 122 (15), 121 (20), 120 (16), 118 (17), 116 (76), 115 (48), 114 (34), 69 (7), 42 (12), 41 (100), 39 (12), 31 (6).

**XXIII:** 319 (8), 215 (100), 213 (6), 202 (9), 199 (7), 127 (7), 118 (32), 116 (18), 114 (66), 107 (9), 104 (18), 96 (8), 88 (31), 85 (10), 69 (7), 59 (11), 57 (32), 43 (6), 42 (13), 41 (69), 39 (12).

**XXIV:** 272 (2), 253 (4), 215 (37), 202 (6), 199 (5), 155 (50), 128 (9), 118 (11), 116 (22), 115 (6), 114 (30), 70 (37), 69 (22), 68 (22), 43 (13), 42 (100), 40 (18).

**XXV:** 434 (4), 432 (8), 430 (4), 236 (67), 234 (64), 215 (76), 213 (17), 203 (39), 202 (13), 201 (85), 200 (6), 199 (37), 196 (7), 194 (5), 154 (47), 128 (9), 122 (12), 121 (72), 120 (10), 119 (71), 118 (42), 117 (6), 116 (85), 115 (98), 114 (100), 104 (9), 85 (6), 69 (14), 42 (10), 41 (64), 39 (73).

**XXVII:** 314 (3), 215 (34), 213 (21), 212 (6), 202 (28), 199 (5), 197 (18), 128 (9), 118 (100), 116 (35), 115 (10), 114 (6), 83 (73), 82 (45), 67 (29), 55 (50), 54 (12), 41 (27), 39 (8).

**XXVIII:** 308 (9), 289 (5), 216 (6), 215 (100), 199 (12), 162 (5), 118 (7), 116 (18), 105 (6), 77 (23), 69 (5), 57 (5), 56 (5), 51 (11), 39 (5).

**XXXII:** 286 (9), 241 (10), 231 (14), 144 (43), 116 (100), 115 (23), 114 (34), 30 (10), 29 (11), 28 (8).

**XXXIII:** 314 (4), 255 (9), 213 (24), 158 (20), 116 (100), 115 (23), 114 (23), 43 (40), 42 (8), 41 (19).

**XXXIV:** 314 (5), 255 (7), 213 (44), 158 (27), 116 (100), 115 (32), 114 (35), 44 (5), 43 (28), 42 (12), 41 (21), 39 (9).

**XXXV:** 342 (3), 269 (5), 213 (21), 172 (18), 116 (100), 115 (13), 114 (20), 57 (39), 56 (22), 55 (6), 41 (31).

**XXXVI:** 342 (6), 286 (5), 230 (26), 213 (84), 211 (9), 210 (6), 193 (6), 116 (88), 115 (7), 114 (9), 61 (5), 58 (5), 57 (100), 56 (18), 55 (7), 41 (38), 39 (11), 31 (12), 30 (24), 29 (11), 28 (7).

**XXXVII:** 454 (1), 228 (5), 215 (5), 213 (12), 129 (5), 118 (39), 116 (83), 115 (13), 114 (100), 113 (28), 112 (22), 107 (15), 104 (9), 101 (8), 96 (6), 85 (9), 84 (27), 83 (33), 82 (5), 71 (57), 70 (72), 69 (46), 68 (8), 67 (6), 58 (5), 57 (78), 56 (77), 55 (88), 54 (9), 53 (6), 44 (5), 43 (89), 42 (60), 41 (89), 39 (22).

**XXXVIII:** 454 (1), 213 (33), 211 (9), 144 (15), 116 (100), 115 (7), 114 (33), 113 (88), 112 (28), 84 (8), 83 (21), 72 (8), 71 (88), 70 (49), 69 (19), 58 (8), 57 (100), 56 (25), 55 (50), 43 (61), 42 (14), 41 (51), 39 (8).

**XXXIX:** 216 (6), 215 (23), 213 (7), 129 (7), 118 (71), 116 (35), 115 (5), 114 (11), 107 (7), 101 (63), 100 (33), 85 (36), 77 (5), 72 (5), 71 (8), 58 (7), 57 (100), 56 (67), 55 (14), 45 (92), 44 (14), 43 (13), 42 (9), 41 (44).

**XXXX:** 402 (5), 357, 299 (6), 203 (9), 202 (100), 201 (19), 173 (5), 172 (21), 156 (5), 116 (14), 115 (5), 114 (8), 100 (49), 87 (43), 72 (8), 59 (31), 45 (9), 43 (9), 41 (27).

**XXXXI:** 310 (1), 253 (11), 156 (46), 155 (16), 116 (8), 114 (10), 70 (10), 69 (12), 68 (7), 41 (100), 39 (14).

**XXXXIII:** 446 (2), 444 (4), 442 (2), 321 (5), 319 (6), 235 (6), 233 (7), 224 (59), 222 (61), 142 (17), 140 (16), 128 (7), 116 (16), 114 (20), 112 (6), 109 (96), 108 (14), 107 (100), 106 (12), 101 (5), 96 (10), 42 (7).

**XXXXVI:** 238 (27), 237 (8), 236 (29), 235 (7), 215 (11), 213 (10), 156 (7), 123 (25), 122 (9), 121 (26), 120 (9), 118 (8), 116 (80), 115 (19), 114 (37), 96 (6), 71 (7), 59 (7), 58 (11), 42 (15), 41 (100), 39 (14).

**XXXXVIII:** 394 (2), 213 (21), 198 (22), 197 (7), 116 (100), 114 (10), 101 (7), 84 (6), 83 (84), 82 (17), 81 (5), 67 (16), 55 (34), 54 (9), 41 (19).

**XXXXIX:** 231 (4), 213 (17), 212 (9), 116 (29), 114 (5), 98 (20), 97 (100), 96 (33), 81 (32), 69 (5), 68 (12), 67 (19), 55 (66), 54 (8), 53 (6), 41 (16), 39 (8).

**L:** 450 (1), 213 (18), 116 (52), 115 (8), 114 (10), 112 (13), 111 (100), 110 (55), 95 (12), 82 (19), 81 (68), 79 (9), 69 (61), 68 (12), 67 (35), 57 (9), 56 (7), 55 (32), 54 (9), 53 (8), 43 (7), 41 (40), 39 (11).

**LI:** 382 (5), 363 (3), 290 (15), 289 (100), 213 (10), 192 (8), 191 (3), 190 (3), 106 (11), 105 (5), 94 (9), 78 (5), 77 (79), 65 (7), 51 (17), 42 (8), 39 (9), 30 (9), 28 (20).

**LII:** 410 (4), 304 (16), 303 (100), 215 (25), 213 (7), 203 (6), 190 (10), 120 (8), 114 (23), 108 (39), 107 (30), 96 (6), 92 (5), 91 (64), 90 (47), 89 (14), 79 (8), 77 (11), 65 (14), 56 (7), 51 (5), 42 (5), 41 (11), 39 (12).

**LV:** 295 (5), 213 (26), 206 (8), 205 (8), 204 (41), 189 (5), 181 (29), 180 (12), 116 (6), 92 (39), 91 (100), 90 (12), 89 (8), 65 (32), 63 (5), 41 (6), 39 (7).

**LVI:** 361 (21), 359 (90), 358 (19), 357 (100), 213 (19), 147 (11), 145 (16), 127 (5), 111 (5), 109 (10), 75 (5), 42 (10).

**LVII:** 465 (24), 464 (8), 463 (81), 462 (11), 461 (100), 460 (7), 459 (79), 429 (6), 427 (13), 425 (10), 251 (9), 249 (15), 247 (9), 215 (7), 214 (9), 212 (8), 184 (8), 142 (5), 127 (16), 98 (8), 69 (9), 49 (5), 43 (5), 42 (24), 38 (5), 36 (22).

Von den nicht angeführten Substanzen wurden keine Massenspektren angefertigt.

Die Mikroanalysen der neu hergestellten Verbindungen lagen im Fehlerbereich von  $\pm 0,3\%$  absolut (die genauen Analysendaten sind in der Redaktion deponiert).

Zur weiteren Identifizierung wurden von allen Substanzen  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sowie Infrarotspektren aufgenommen.

### NMR-Spektren

Die NMR-Spektren wurden mit einem Multikernspektrometer (JNM-PS-100 FD) aufgenommen.

Die  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$ - und  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mono-substituierter Fluor-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -diazadiphosphetidine (Verbindungen **VI—XXX**) zeigen ein für das  $[\text{ABX}_3\text{Y}_2]$ -Spinsystem charakteristisches Aufspaltungsmuster. Sowohl die  $^{19}\text{F}$ - $\{^1\text{H}\}$ - als auch die  $^{31}\text{P}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Spektren zeigen zwei Signalgruppen, entsprechend den magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen. Die  $\text{PF}_3$ -Gruppierung entspricht der bei höherem Feld liegenden Signalgruppe, während die bei tieferem Feld liegende Signalgruppe der  $\text{PF}_2$ -Gruppierung entspricht.

Zweifach substituierte Fluordiazadiphosphetidine mit zwei gleichen Substituenten an den Phosphoratomen entsprechen einem  $[\text{A}[\text{X}]_2]_2$ -Spinsystem<sup>11,12</sup> (Verbindungen **XXXI—LVIII**). Da bereits genügend Beispiele dieser Spinsysteme in der Literatur beschrieben und auch analysiert wurden, wird auf diese Spektren nicht näher eingegangen.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dieser Verbindungen lassen sich im allgemeinen leicht interpretieren. Die  $\text{N—CH}_3$ -Gruppen werden durch die Kopplung mit den beiden Phosphoratomen zu einem Triplett aufgespalten. Die Protonensignale der Wasserstoffatome an den  $\alpha$ -C-Atomen werden durch Phosphorkopplung zusätzlich aufgespalten. Das übrige Erscheinungsbild hängt primär von den

Substituenten am Phosphor ab. Als Beispiele sollen die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **VII** und **XXXII** dienen:

Verb. Nr.	Gruppe	$\delta$ [ppm]	$J_{\text{PH}}$ [Hz]	$J_{\text{HH}}$ [Hz]
<b>VII</b>	$\text{N-CH}_3$	2,56	13,6	—
	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	4,10	10,9	6,7
	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	1,32	—	6,7
<b>XXXII</b>	$\text{N-CH}_3$	2,50	12,9	—
	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	4,05	11,4	7,0
	$\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$	1,29	—	7,0

### Infrarotspektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-457-Doppelgitterspektrographen aufgenommen; Anreibungen mit Nujol bzw. Kel-F bzw. als Film (KBr oder NaCl) [ $\text{cm}^{-1}$ ].

**VII**: 2 990 (m), 2 960 (m), 2 910 (m), 2 845 (w), 1 480 (w, breit), 1 430 (w), 1 390 (w), 1 370 (w), 1 250 (sst), 1 190 (s), 1 165 (s), 1 095 (s), 1 070 (sst), 980 (w), 930 (sst), 910 (sst), 890 (s), 850 (s), 825 (s), 805 (sst), 750 (s), 720 (s).

**VIII**: 2 984 (m), 2 922 (m), 2 897 (w), 2 856 (w), 1 484 (w), 1 473 (w), 1 438 (w), 1 400 (w), 1 338 (w), 1 257 (sst), 1 198 (m), 1 080 (st), 1 038 (m, Sch), 942 (sst), 904 (st), 869 (m), 842 (st), 826 (m), 788 (st), 772 (m), 747 (m), 728 (w).

**IX**: 3 002 (m), 2 968 (m), 2 922 (m), 2 854 (w), 1 477 (m, Sch), 1 438 (w), 1 396 (m), 1 385 (m), 1 262 (sst), 1 192 (st), 1 152 (m), 1 114 (m), 1 052 (st), 938 (sst), 922 (st), 907 (sst), 850 (st), 828 (m), 804 (sst), 751 (st), 728 (m), 642 (m).

**X**: 2 981 (m), 2 954 (m), 2 922 (m), 2 894 (m), 2 856 (m), 1 484 (w), 1 476 (m, Sch), 1 448 (w), 1 390 (w), 1 299 (m), 1 259 (sst), 1 196 (m), 1 144 (m), 1 082 (st), 1 050 (m), 942 (sst), 922 (sst), 908 (st), 872 (m), 851 (st), 837 (st), 814 (st), 772 (st), 739 (m).

**XI**: 2 978 (m), 2 944 (m), 2 877 (m, Sch), 1 476 (m, Sch), 1 436 (w), 1 386 (w), 1 300 (m), 1 258 (sst), 1 196 (m), 1 142 (m), 1 083 (m), 941 (sst), 922 (st), 904 (st), 842 (st), 814 (m), 774 (m), 729 (w).

**XII**: 2 978 (st), 2 948 (st), 2 888 (m), 2 877 (m), 2 854 (w), 1 472 (m, Sch), 1 438 (w), 1 388 (w), 1 258 (sst), 1 196 (m), 1 143 (w), 1 118 (m), 1 072 (st), 942 (sst), 924 (sst), 906 (sst, Sch), 844 (st), 821 (m), 773 (st), 730 (w), 643 (w).

**XIII**: 2 986 (st), 2 918 (m), 2 878 (m), 2 854 (m), 1 470 (m, Sch), 1 438 (w), 1 388 (m), 1 378 (m), 1 342 (m), 1 258 (sst), 1 198 (st), 1 161 (m), 1 138 (st), 1 083 (st), 993 (m), 978 (m), 942 (sst), 922 (sst), 904 (sst), 856 (sst), 834 (st), 818 (sst), 762 (st), 728 (m), 644 (w).

**XIV**: 2 968 (m), 2 912 (m), 2 846 (m), 1 465 (m), 1 434 (w), 1 359 (m), 1 334 (m), 1 256 (sst, Sch), 1 198 (st), 1 144 (st), 1 128 (st), 1 082 (st, Sch), 938 (sst, Sch), 918 (st), 898 (st), 875 (m), 848 (st), 830 (st), 812 (st), 758 (st), 723 (w).

**XV**: 2 978 (st), 2 950 (m), 2 925 (m), 2 886 (m), 1 482 (w), 1 468 (m, Sch), 1 448 (w), 1 389 (w), 1 366 (w, Sch), 1 297 (m), 1 259 (sst), 1 198 (m), 1 144 (m), 1 084 (st), 1 025 (w), 994 (m), 942 (sst), 923 (st), 904 (st), 856 (m), 836 (st), 827 (st), 762 (m), 730 (w).

**XVI**: 2 990 (m), 2 965 (m), 2 910 (m), 2 840 (m), 1 765 (sst), 1 750 (st), 1 480 (m), 1 470 (m), 1 445 (m), 1 435 (m), 1 415 (m), 1 385 (st), 1 375 (m), 1 360 (s),

1 290 (st), 1 255 (sst), 1 220 (st), 1 200 (st), 1 115 (sst), 1 030 (m), 940 (sst), 920 (sst), 900 (sst), 880 (st), 855 (st), 830 (sst), 825 (st), 765 (sst), 725 (m), 630 (s), 605 (s), 585 (m), 530 (st), 505 (m), 470 (s), 430 (s).

**XVII:** 2 980 (m), 2 945 (m), 2 925 (m), 2 860 (s), 1 475 (m), 1 440 (m), 1 385 (s), 1 340 (s), 1 305 (m), 1 260 (sst), 1 200 (st), 1 150 (m), 1 075 (st, breit), 940 (sst), 920 (sst, breit), 880 (m), 845 (st), 790 (st), 770 (st), 760 (st), 730 (s), 635 (s), 610 (s), 575 (m), 555 (st), 540 (st).

**XVIII:** 3 480 (s), 2 960 (m), 2 910 (m), 2 850 (m), 1 465 (m), 1 430 (m), 1 390 (s), 1 340 (s), 1 325 (s), 1 290 (m), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 095 (sst), 1 055 (m), 1 030 (st), 940 (sst), 920 (sst, breit), 870 (m), 845 (st), 830 (st), 800 (sst), 770 (m), 750 (st), 640 (s), 620 (s), 600 (s), 565 (m), 540 (st), 525 (st), 480 (m), 465 (m).

**XIX:** 2 989 (st), 2 952 (m), 2 885 (m), 1 470 (m), 1 445 (w), 1 310 (m), 1 253 (st), 1 200 (m, Sch), 1 100 (st), 1 048 (st), 977 (m), 945 (st), 922 (sst), 840 (st), 805 (sst), 732 (st), 670 (m), 615 (w), 602 (w), 565 (m), 524 (m).

**XX:** 2 978 (m), 2 923 (w), 2 860 (w), 1 466 (w), 1 435 (w), 1 295 (m), 1 260 (sst), 1 183 (sst), 1 120 (st), 972 (m), 948 (st), 930 (sst), 911 (sst), 862 (m), 840 (st), 780 (sst), 736 (w), 672 (w).

**XXI:** 2 960 (m), 2 910 (m), 2 845 (m), 2 260 (m), 1 475 (m), 1 435 (m), 1 420 (m), 1 385 (s), 1 340 (m), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 090 (sst), 1 065 (st), 1 020 (m), 935 (sst), 915 (sst), 900 (st), 870 (m), 850 (st), 830 (st), 805 (sst), 755 (st), 720 (m), 640 (s), 600 (s), 570 (m), 540 (st), 525 (st), 480 (s).

**XXII:** 3 470 (s), 3 380 (s), 2 960 (m), 2 910 (m), 2 840 (m), 1 470 (m), 1 440 (m), 1 385 (s), 1 350 (s), 1 330 (s), 1 250 (sst), 1 215 (st), 1 190 (sst), 1 150 (m), 1 085 (sst), 1 055 (sst), 1 040 (m), 915 (sst, breit), 855 (st), 830 (sst), 815 (sst), 775 (sst), 750 (st), 720 (m), 660 (s), 640 (s), 610 (s), 565 (m), 540 (sst), 525 (sst), 485 (m).

**XXIII:** 2 965 (m), 2 915 (m), 2 845 (s), 1 565 (sst), 1 465 (m), 1 430 (m), 1 405 (m), 1 385 (s), 1 360 (st), 1 325 (m), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 120 (m), 1 085 (sst), 1 040 (m), 930 (sst, breit), 900 (sst), 875 (st), 860 (st), 835 (sst), 770 (sst), 740 (m), 735 (m), 720 (s), 640 (s), 630 (s), 610 (s), 570 (m), 550 (st), 535 (st), 520 (st), 480 (s), 430 (s).

**XXIV:** 3 095 (s), 3 030 (s), 2 960 (m), 2 910 (m), 2 840 (m), 1 650 (s), 1 465 (m), 1 430 (m), 1 410 (s), 1 385 (s), 1 365 (s), 1 330 (s), 1 250 (sst), 1 195 (st), 1 110 (s), 1 055 (sst), 1 010 (m), 995 (m), 935 (sst), 915 (sst), 895 (sst), 875 (st), 860 (st), 830 (sst), 815 (st), 765 (sst), 725 (m), 650 (s), 590 (s), 570 (m), 540 (st), 525 (st), 480 (s), 455 (s).

**XXV:** 3 470 (s), 2 960 (m), 2 905 (m), 2 860 (m), 1 460 (m), 1 430 (m), 1 385 (s), 1 330 (s), 1 250 (sst), 1 195 (st), 1 150 (m), 1 120 (st), 1 100 (st), 1 070 (st), 1 025 (m), 1 000 (m), 935 (sst), 920 (sst), 900 (sst), 865 (st), 830 (st), 820 (st), 770 (sst), 725 (m), 660 (s), 645 (s), 610 (s), 580 (m), 565 (m), 540 (st), 530 (st), 510 (m), 480 (s).

**XXVI:** 2 976 (st), 2 920 (m), 2 896 (m), 2 850 (m), 1 462 (m), 1 443 (m), 1 438 (m), 1 365 (m), 1 330 (m), 1 258 (sst), 1 193 (st), 1 050 (sst), 935 (sst), 910 (sst), 848 (sst), 806 (sst), 778 (st), 732 (m), 640 (w), 610 (w), 551 (st), 532 (st).

**XXVII:** 2 945 (st), 2 865 (m), 2 840 (m), 1 470 (m), 1 455 (m), 1 430 (m), 1 385 (s), 1 375 (m), 1 335 (m), 1 255 (sst), 1 195 (st), 1 160 (m), 1 125 (m), 1 060 (st), 1 030 (st), 935 (sst), 915 (st), 900 (sst), 865 (m), 845 (st), 835 (st), 800 (st), 768 (st), 720 (m), 660 (s), 640 (s), 575 (m), 520 (m), 480 (m).

**XXVIII:** 3 300 (s), 3 110 (s), 3 080 (s), 3 050 (s), 3 040 (s), 3 020 (s), 2 960 (m), 2 910 (m), 2 845 (m), 1 940 (s), 1 700 (s), 1 600 (st), 1 495 (sst), 1 475 (m), 1 460 (m), 1 435 (m), 1 390 (s), 1 335 (s), 1 255 (sst), 1 210 (sst), 1 165 (st), 1 110 (s), 1 075 (m), 1 030 (m), 1 010 (st), 970 (st), 925 (sst, breit), 905 (sst), 845 (sst), 830 (st), 800 (sst), 770 (st), 750 (st), 725 (m), 690 (st), 660 (s), 640 (m), 610 (s), 590 (m), 550 (m), 540 (st), 510 (st), 485 (m), 470 (s), 450 (s), 405 (s).

**XXIX:** 3 050 (m), 2 972 (st), 2 940 (m), 2 890 (m), 2 858 (m), 1 620 (st), 1 598 (st), 1 493 (st), 1 469 (m), 1 439 (m), 1 386 (m), 1 340 (m), 1 255 (sst), 1 196 (sst), 1 155 (sst), 1 091 (m), 1 043 (m), 1 021 (sst), 1 006 (m), 985 (st), 925 (sst), 880 (st), 843 (sst), 790 (sst), 740 (m), 721 (m), 696 (st), 643 (m), 628 (m), 610 (m), 554 (sst), 538 (sst), 514 (st).

**XXX:** 3 050 (m), 2 970 (st), 2 942 (m), 2 920 (m), 2 858 (m), 1 612 (w), 1 600 (w), 1 518 (sst), 1 470 (m), 1 438 (m), 1 388 (w), 1 338 (w), 1 255 (sst), 1 215 (sst), 1 175 (st), 1 110 (m), 1 050 (w), 1 028 (m), 980 (sst), 926 (sst), 853 (sst), 840 (sst), 818 (st), 787 (sst), 740 (m), 723 (m), 702 (m), 650 (w), 635 (m).

**XXXI:** 2 990 (m), 2 950 (m), 2 920 (m), 2 840 (w), 1 480 (w), 1 450 (w), 1 430 (w), 1 395 (w), 1 370 (w), 1 250 (sst), 1 190 (s), 1 165 (m), 1 100 (m), 1 060 (sst), 980 (m), 950 (s), 910 (sst), 895 (s), 850 (s), 795 (sst), 730 (s).

**XXXIII:** 3 400 (s), 3 320 (s), 2 985 (st), 2 960 (s), 2 920 (m), 2 900 (m), 2 845 (m), 1 470 (m), 1 430 (s), 1 400 (s), 1 385 (s), 1 255 (sst), 1 200 (st), 1 160 (s), 1 100 (s), 1 075 (sst), 1 030 (sst), 925 (sst), 910 (st), 890 (st), 875 (st), 825 (sst), 780 (sst), 730 (st), 610 (m), 565 (st), 540 (st).

**XXXIV:** 3 495 (s), 3 330 (s), 3 000 (m), 2 960 (m), 2 920 (m), 2 850 (s), 1 475 (m), 1 460 (s), 1 435 (s), 1 395 (m), 1 385 (m), 1 260 (sst), 1 195 (st), 1 150 (m), 1 115 (st), 1 050 (sst), 1 030 (sst), 940 (sst), 920 (sst), 905 (sst), 875 (s), 850 (st), 830 (m), 800 (sst), 770 (s), 750 (m), 730 (m), 640 (s), 615 (m), 555 (st), 535 (st).

**XXXV:** 2 980 (st), 2 950 (m), 2 920 (m), 2 890 (m), 2 845 (s), 1 475 (m), 1 440 (s), 1 390 (s), 1 255 (sst), 1 200 (m), 1 160 (s), 1 125 (s), 1 080 (sst), 1 045 (st), 1 010 (m), 990 (m), 930 (sst), 905 (st), 870 (m), 855 (m), 840 (m), 810 (st), 760 (m), 730 (m).

**XXXVI:** 3 030 (m), 3 010 (m), 2 980 (s), 2 965 (s), 2 935 (s), 2 900 (m), 2 830 (w), 1 480 (w), 1 460 (w), 1 420 (w), 1 392 (m), 1 370 (s), 1 250 (sst), 1 175 (s), 1 030 (s), 1 005 (sst), 910 (sst), 840 (s), 815 (s), 770 (s), 690 (w), 605 (m), 560 (w), 520 (w), 480 (w), 460 (w).

**XXXVII:** 3 400 (m), 3 200 (m), 2 970 (sst), 2 940 (sst), 2 870 (st), 1 475 (st), 1 440 (m), 1 415 (m), 1 400 (m), 1 385 (m), 1 255 (sst), 1 200 (st), 1 125 (st), 1 060 (sst, breit), 920 (sst), 905 (st), 850 (sst, breit), 815 (st), 780 (st), 745 (st), 735 (st), 570 (st).

**XXXVIII:** 3 500 (s), 2 970 (sst), 2 940 (sst), 2 880 (sst), 2 840 (st), 1 750 (m), 1 470 (st), 1 430 (m), 1 385 (st), 1 350 (m), 1 250 (sst), 1 195 (sst), 1 120 (st), 1 060 (sst, breit), 990 (st), 915 (sst, breit), 880 (sst), 815 (sst), 745 (sst), 625 (st), 550 (st).

**XXXIX:** 2 980 (st), 2 950 (st), 2 920 (st), 2 880 (st), 1 475 (m), 1 465 (m), 1 435 (s), 1 390 (m), 1 365 (m), 1 255 (sst), 1 200 (st), 1 140 (st), 1 075 (sst), 1 025 (m), 990 (m), 940 (st), 920 (sst), 905 (st), 860 (st), 835 (st), 810 (st), 760 (m), 735 (st), 605 (m), 535 (st).

**XXXX:** 3 420 (s), 3 300 (s), 2 960 (sst), 2 930 (sst), 2 860 (sst), 1 760 (st), 1 695 (m), 1 465 (sst), 1 405 (m), 1 380 (sst), 1 300 (st), 1 260 (st), 1 235 (st), 1 140 (st), 1 100 (st), 1 030 (st), 930 (m), 920 (st), 845 (st), 815 (st), 775 (m), 740 (m), 720 (m), 585 (m), 560 (m), 550 (m), 520 (m).

**XXXXI:** 3 095 (m), 3 030 (m), 3 000 (m), 2 960 (st), 2 910 (st), 2 840 (m), 1 885 (s), 1 655 (m), 1 465 (m), 1 430 (st), 1 385 (m), 1 355 (m), 1 295 (m), 1 250 (sst), 1 195 (sst), 1 165 (st), 1 115 (st), 1 040 (sst, breit), 1 015 (st), 995 (st), 935 (st), 920 (sst), 900 (st), 870 (st), 855 (st), 815 (sst), 750 (sst), 715 (m), 695 (m), 600 (s), 580 (m), 555 (st), 540 (st), 525 (st), 480 (m), 460 (s).

**XXXXII:** 2 960 (sst), 2 940 (sst), 2 885 (sst), 1 470 (sst), 1 383 (sst), 1 372 (sst), 1 310 (m), 1 252 (st), 1 200 (m, Sch), 1 100 (st), 1 049 (st), 978 (m), 945 (st), 923 (sst), 840 (st), 805 (sst), 733 (st), 670 (m), 615 (m), 602 (w), 565 (m), 524 (m).

**XXXXIII:** 3 430 (s), 3 300 (s), 2 960 (sst), 2 930 (sst), 2 860 (sst), 1 465 (sst), 1 380 (st), 1 290 (st), 1 250 (st), 1 200 (m), 1 185 (m), 1 140 (m), 1 090 (st),

1 020 (st), 960 (m), 945 (m), 920 (st), 865 (m), 850 (st), 820 (st), 795 (st), 725 (st), 700 (m), 630 (s), 610 (m), 585 (m), 570 (m), 555 (m), 550 (m), 520 (m), 515 (m), 470 (s), 445 (s).

**XXXXIV:** 2 950 (sst), 2 863 (sst), 2 285 (m), 1 483 (st), 1 469 (sst), 1 424 (m), 1 383 (st), 1 372 (m), 1 342 (st), 1 270 (st), 1 238 (sst), 1 200 (sst), 1 106 (sst), 1 055 (sst), 1 015 (st), 940 (sst), 916 (sst), 845 (sst), 801 (sst), 731 (sst), 622 (st).

**XXXXV:** 2 965 (st), 2 936 (sst), 2 864 (sst), 1 468 (sst), 1 425 (m), 1 381 (st), 1 370 (m), 1 300 (sst), 1 252 (st), 1 174 (sst), 1 110 (st), 969 (st), 921 (sst), 890 (st), 856 (st), 821 (st), 793 (m), 752 (st), 670 (m), 610 (st).

**XXXXVI:** 3 450 (s), 3 260 (s), 2 970 (st), 2 920 (m), 2 845 (m), 1 480 (m), 1 445 (m), 1 430 (m), 1 355 (s), 1 290 (st), 1 250 (sst), 1 230 (st), 1 200 (st), 1 150 (st), 1 125 (st), 1 060 (sst, breit), 1 045 (st), 970 (st), 925 (sst, breit), 865 (st), 840 (st), 820 (st), 780 (st), 740 (st).

**XXXXVII:** 2 971 (sst), 2 890 (st), 2 842 (m), 1 460 (st), 1 441 (m), 1 430 (m), 1 385 (m), 1 360 (m), 1 331 (m), 1 255 (sst), 1 175 (sst, Sch), 1 084 (st), 1 020 (sst, Sch), 930 (sst), 907 (sst), 843 (sst), 810 (sst), 770 (st, Sch), 602 (m), 557 (st), 524 (st), 472 (m).

**XXXXVIII:** 3 420 (s), 2 950 (sst), 2 860 (sst), 2 725 (s), 1 595 (s), 1 460 (st), 1 450 (sst), 1 375 (st), 1 295 (m), 1 250 (sst), 1 190 (st), 1 155 (m), 1 140 (m), 1 120 (m), 1 065 (sst, breit), 1 020 (sst), 1 000 (st), 915 (sst), 885 (sst), 840 (st), 830 (st), 820 (st), 810 (st), 795 (sst), 740 (sst), 690 (s), 650 (m), 620 (m), 570 (m), 545 (st), 505 (m), 480 (s), 455 (m), 435 (s), 370 (st).

**XXXXIX:** 2 950 (sst), 2 860 (sst), 1 470 (sst), 1 460 (sst), 1 430 (m), 1 380 (st), 1 360 (m), 1 250 (sst), 1 195 (st, breit), 1 160 (m), 1 070 (st), 1 055 (st), 1 040 (sst), 990 (st), 960 (st), 920 (sst), 910 (sst), 890 (sst), 845 (st), 835 (st), 815 (st), 745 (sst), 620 (st), 570 (st), 555 (st), 540 (sst).

**L:** 2 970 (st), 2 950 (sst), 2 880 (st), 2 840 (m), 1 470 (m), 1 460 (m), 1 430 (s), 1 390 (s), 1 365 (s), 1 330 (s), 1 250 (sst), 1 195 (st), 1 160 (m), 1 140 (m), 1 070 (st), 1 040 (sst, breit), 1 020 (st), 990 (m), 925 (st), 915 (sst), 900 (sst), 890 (st), 850 (st), 825 (st), 810 (st), 770 (m), 750 (st), 730 (st), 650 (s), 625 (s), 575 (m), 555 (m), 540 (m).

**LI:** 3 080 (w), 3 050 (w), 2 950 (m), 2 900 (w), 2 840 (w), 1 595 (m), 1 490 (s), 1 460 (w), 1 250 (sst), 1 190 (sst), 1 160 (s), 1 070 (s), 1 020 (s), 1 005 (s), 980 (s), 960 (s), 910 (sst), 840 (sst), 800 (sst), 760 (s), 730 (s), 690 (s), 600 (s), 540 (s), 500 (s).

**LII:** 3 095 (s), 3 045 (s), 2 970 (sst), 2 935 (sst), 2 860 (sst), 1 590 (s), 1 495 (m), 1 470 (s), 1 380 (m), 1 300 (s), 1 255 (st), 1 230 (st), 1 180 (st), 1 140 (s), 1 110 (st), 1 050 (s), 1 040 (s), 960 (st), 940 (st), 920 (st), 855 (st), 815 (st), 775 (st), 770 (st), 725 (st), 710 (m), 630 (s), 605 (st), 540 (sst).

**LIII:** 3 082 (w), 2 970 (sst), 2 940 (sst), 2 865 (st), 1 619 (st), 1 596 (m), 1 491 (st), 1 465 (m), 1 445 (m), 1 383 (m), 1 335 (w), 1 235 (sst), 1 201 (st), 1 157 (sst), 1 090 (m), 1 020 (st), 1 004 (m), 970 (sst), 940 (sst), 908 (st), 880 (sst), 828 (sst), 790 (sst), 770 (sst), 725 (m), 698 (sst).

**LIV:** 3 050 (w), 2 950 (sst), 2 870 (sst), 1 606 (w), 1 517 (st), 1 470 (sst), 1 388 (st), 1 312 (m), 1 263 (sst), 1 226 (sst), 1 211 (sst), 1 174 (st), 1 112 (m), 1 029 (m), 960 (st), 936 (sst), 924 (sst), 858 (st), 840 (sst), 813 (st), 795 (st), 782 (st), 725 (m), 706 (m), 610 (m), 589 (m).

**LIV:** 3 400 (s), 3 110 (s), 3 080 (m), 3 050 (m), 2 950 (sst), 2 860 (sst), 1 505 (m), 1 470 (sst), 1 435 (m), 1 335 (s), 1 255 (sst), 1 220 (st), 1 200 (st), 1 170 (st), 1 150 (m), 1 090 (st), 1 030 (sst, breit), 985 (st), 920 (sst), 860 (st), 835 (st), 815 (st), 765 (st), 725 (st), 700 (st), 620 (st), 585 (m), 555 (st), 530 (st), 495 (st).

**LVI:** 3 400 (s), 3 100 (s), 3 080 (s), 2 940 (sst), 2 860 (sst), 1 575 (s), 1 465 (sst), 1 380 (st), 1 265 (st), 1 250 (st), 1 230 (st), 1 195 (m), 1 145 (s), 1 105 (m), 1 065 (m),

950 (st), 940 (st), 920 (st), 860 (st), 840 (st), 815 (m), 785 (st), 730 (m), 700 (m), 610 (m), 570 (st), 535 (st).

**LVII:** 2960 (sst), 2940 (sst), 2870 (sst), 1545 (s), 1470 (st), 1420 (s), 1400 (st), 1385 (st), 1370 (st), 1305 (m), 1250 (st), 1195 (m); 1140 (m), 1020 (st), 1010 (m), 995 (s), 920 (st), 890 (st), 885 (st), 845 (st), 835 (m), 795 (st), 750 (m), 720 (m), 715 (m), 660 (s), 650 (s), 610 (s), 585 (s), 540 (st), 485 (m).

**LVIII:** 3035 (w), 2980 (sst), 2860 (sst), 1628 (w), 1570 (w), 1450 (sst), 1390 (m), 1362 (sst), 1280 (m), 1240 (st), 1191 (sst), 1165 (st), 1151 (st), 1125 (m), 1083 (m), 1056 (m), 1000 (m), 930 (sst), 917 (sst, Sch), 900 (sst), 835 (st), 815 (sst), 773 (st), 740 (m), 723 (st), 713 (st), 689 (m), 633 (m), 620 (m).

### Literatur

- <sup>1</sup> *Meindl W.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- <sup>2</sup> *Meindl W., Utvary K.*, Monatsh. Chem. **110**, 129 (1979).
- <sup>3</sup> *Kubjacek M.*, in Vorbereitung.
- <sup>4</sup> *Toifl E., Utvary K.*, in Vorbereitung.
- <sup>5</sup> *Toifl E.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1982.
- <sup>6</sup> *Roesky W.*, Z. Anorg. Allg. Chem. **1970**, 375 (2).
- <sup>7</sup> *Sadtler* Standard Spectra, 3361 Spring Garden Street, Philadelphia, PA 19104, U.S.A.
- <sup>8</sup> *Cooper K. A., Hughes E. D.*, J. Chem. Soc. **1937**, 1185.
- <sup>9</sup> *Christen H. R.*, Grundlagen der organischen Chemie, 2. Aufl. Frankfurt: Sauerländer-Diesterweg-Salle. 1972.
- <sup>10</sup> *Sykes F.*, Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, 6. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- <sup>11</sup> *Harris R., Wazeer M., Schlak O., Schmutzler R.*, J. Chem. Soc. Dalton **1974**, 1912.
- <sup>12</sup> *Harris R., Woplin J., Dunmur R., Murray M., Schmutzler R.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **76**, 44 (1972).
- <sup>13</sup> *Schlak O.*, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, 1974.
- <sup>14</sup> *Utvary K., Hahn H., Meindl W.*, in Vorbereitung.