

Reaktionen von Phosphor(III)-Verbindungen mit Schwefeldioxid¹⁾

Von E. FLUCK und H. BINDER

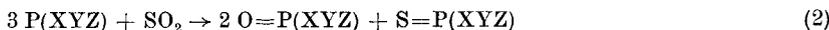
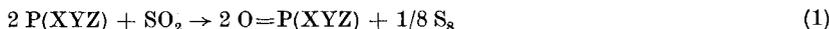
Inhaltsübersicht

Schwefeldioxid wirkt gegenüber Phosphor(III)-Verbindungen oxydativ. Die Reaktionen zahlreicher Phosphorhalogenide, Organylphosphine, Phosphite und Aminophosphine sowie des Phosphins selbst mit Schwefeldioxid sind beschrieben. Für die Reaktion wird ein Mechanismus vorgeschlagen. Die chemischen Verschiebungen δ_{aP} und Kopplungskonstanten J_{PH} vieler Verbindungen der genannten Verbindungsklassen und der entsprechenden Oxide und Sulfide sind tabelliert.

Summary

Sulfur dioxide oxidizes phosphorus(III) compounds. Reactions of numerous phosphorus halides, organo phosphines, phosphites, aminophosphines, and phosphine itself are described. A reaction mechanism is proposed. The chemical shifts δ_{aP} and coupling constants J_{PH} of many members of the classes of compound mentioned above and of the corresponding oxides and sulfides are listed.

Fast gleichzeitig und unabhängig voneinander erkannten SMITH und SMITH²⁾ einerseits und wir³⁾ andererseits, daß Phosphor(III)-Verbindungen mit Schwefeldioxid reagieren. Der Reaktionsverlauf hängt von der jeweiligen Phosphor(III)-Verbindung ab. In vielen Fällen verlaufen die Reaktionen nach Gl. (1) oder (2),



d. h. es entsteht die entsprechende Phosphorylverbindung neben elementarem Schwefel, oder es werden die Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindung im Molverhältnis 2:1 gebildet.

¹⁾ Die Arbeit soll gleichzeitig als XVI. Mitteilung der Reihe „Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz von Phosphorverbindungen“ betrachtet werden.

²⁾ B. C. SMITH u. G. H. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1965**, 5516.

³⁾ E. FLUCK u. H. BINDER, Angew. Chem. **77**, 381 (1965).

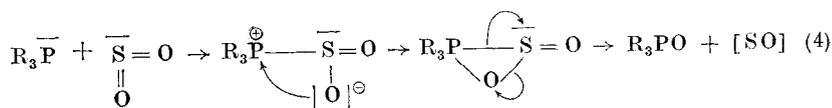
Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt in hohem Maße von der Natur der Phosphor(III)-Verbindung ab. Sie ist weiter stark temperaturabhängig und kann in einzelnen Fällen durch den Zusatz geringer Mengen Phosphortribromid, Phosphoryltribromid oder Phosphoryltrichlorid erheblich gesteigert werden.

Mit überschüssigem Schwefeldioxid folgt der Reaktion nach Gl. (2) die im allgemeinen wesentlich langsamer verlaufende Umsetzung nach Gl. (3):

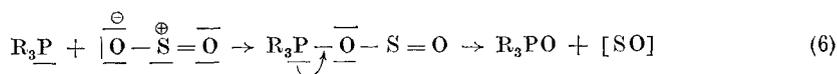


In den Gln. (1) bis (3) können X, Y und Z Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aroxy-, Halogen- oder Pseudohalogengruppen darstellen, ferner kann $X = Y$ oder $X = Y = Z$ sein.

Da Trimethylphosphin besonders leicht mit Schwefeldioxid reagiert, schlugen SMITH und SMITH²⁾ vor, daß der einleitende Schritt der Reaktion im nucleophilen Angriff des Phosphoratoms am Schwefelatom der SO_2 -Molekel bestehe, dem dann der nucleophile Angriff des Sauerstoffatoms an der Phosphoniumkonfiguration folgen soll:

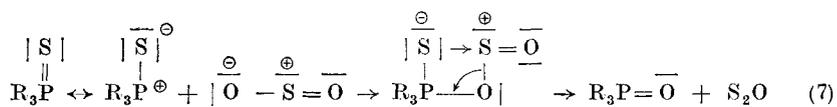


Wir halten jedoch für wahrscheinlicher, daß das Sauerstoffatom der Schwefeldioxidmolekel direkt nucleophil am Phosphoratom angreift, wie dies bei der Reaktion nach Gl. (3) zwangsläufig geschehen muß. Der Verlauf der Reaktion ist danach so zu formulieren:



Die Bildung der Thiophosphorylverbindung, R_3PS , nach Gl. (2) dürfte durch direkte Vereinigung der Phosphor(III)-Verbindung mit Schwefel verursacht sein. Der Schwefel stammt dabei aus dem Zerfall von Schwefelmonoxid in Schwefeldioxid und elementarem Schwefel nach Gl. (5).

Einen ähnlichen Mechanismus formulieren wir auch für die durch Gl. (3) beschriebene Reaktion:



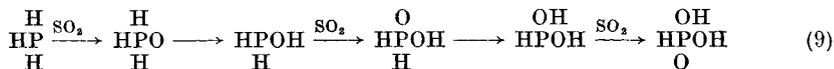
Während SMITH und SMITH nur die Einwirkung von Schwefeldioxid auf $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und PCl_3 untersuchten²⁾, studierten wir das Verhalten sehr zahlreicher Phosphor(III)-Verbindungen gegenüber Schwefeldioxid. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Reaktionsprodukte wurden bei vielen Experimenten präparativ isoliert, bei anderen Versuchen durch ihre kernmagnetischen ^{31}P -Resonanzspektren identifiziert. In einigen wenigen Fällen, in denen die chemischen Verschiebungen der Reaktionsprodukte unbekannt waren und die letzteren nicht isoliert werden konnten, erfolgte die Zuordnung einzelner Resonanzlinien versuchsweise. Dies ist jeweils in der letzten Spalte der Tab. 1 vermerkt.

Im Gegensatz zu den vorgenannten Autoren²⁾ fanden wir, daß auch Phosphortrichlorid mit Schwefeldioxid reagiert. Allerdings verläuft die Reaktion sehr langsam, wenn kein Katalysator zugegen ist. Bei einem Versuch war die Umsetzung zu OPCl_3 bei Zimmertemperatur erst nach etwa 8 Monaten vollständig. Phosphortribromid reagiert dagegen sehr leicht mit Schwefeldioxid. Die Umsetzung verläuft nach Gl. (2) zu Phosphoryltribromid und Thiophosphoryltribromid.

Phosphortribromid wirkt bei Reaktionen des hier beschriebenen Typs in vielen Fällen katalysierend. Setzt man dem Reaktionsgemisch von PCl_3 und Schwefeldioxid beispielsweise eine geringe Menge Phosphortribromid (etwa 1 Tropfen PBr_3 pro 10 ml PCl_3) zu, so wird die Reaktion erheblich beschleunigt. Ausgehend von der Annahme, daß der Angriff des Schwefeldioxids am Phosphoratom nucleophil erfolge, versuchten wir auch Tetramethylammoniumdisulfit als Reaktionsbeschleuniger anzuwenden. Tatsächlich setzt sich Phosphortrichlorid in Anwesenheit dieses Stoffes bei 50°C innerhalb von 24 Stunden quantitativ mit SO_2 um. Auch OPBr_3 oder Ammoniumsulfid beschleunigen die Reaktion zwischen PCl_3 und SO_2 . Als Reaktionsprodukte treten OPCl_3 , SPCl_3 , $\text{OPCl}_2\text{—O—P(O)Cl}_2$ und Schwefel auf.

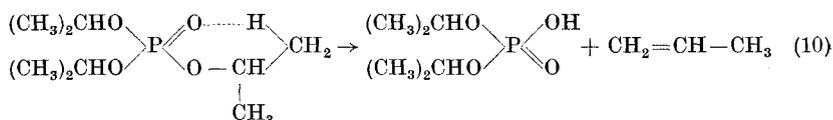
In einer Reihe von Versuchen wurden andere Reaktionsprodukte beobachtet als sie nach Gl. (1) oder (2) erwartet werden. In diesen Fällen sind die primären Umsetzungsprodukte nicht stabil und unterliegen Umlagerungen, Kondensationen oder weiteren Reaktionen mit Schwefeldioxid.

So entstehen beim Durchleiten eines PH_3 -Stromes durch flüssiges Schwefeldioxid bei etwa -20°C ausschließlich kristalline phosphorige Säure, H_3PO_3 , und kristalliner Schwefel. Phosphorige Säure ist offensichtlich das Endprodukt einer Reihe von Oxydationsreaktionen und Protonenwanderungen, wie sie etwa durch folgendes Schema dargestellt werden können:



Ganz analog ist die Umsetzung zwischen Phenylphosphin und Schwefeldioxid zu formulieren, die schon bei -78°C sehr rasch verläuft und bei der schließlich Phenylphosphonsäure und deren Anhydrid gebildet werden. Das ^{31}P -Resonanzspektrum des Reaktionsproduktes zeigt neben den Resonanzlinien dieser beiden Verbindungen jedoch weitere Linien, die nur verschiedenen Phenylthiophosphonsäuren zugeordnet werden können (vgl. Tab. 1). Letztere sowie ebenfalls im Reaktionsprodukt enthaltenes Perthiophenylphosphonsäureanhydrid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})\text{S}]_2$, sind vermutlich durch Reaktion des Phenylphosphins mit Schwefelmonoxid und/oder Schwefel entstanden.

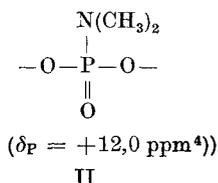
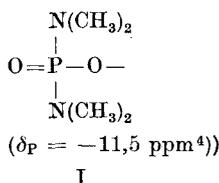
Die Reaktionen von Trialkyl- und Triarylphosphiten mit Schwefeldioxid verlaufen fast ausnahmslos nach Gl. (2), wonach die entsprechenden Ester der Phosphorsäure und Thiophosphorsäure im Molverhältnis 2:1 entstehen. Lediglich in einigen Fällen, wie z. B. bei der Reaktion mit Tri-*i*-propylphosphit, war nach der Reaktion noch eine dritte Resonanzlinie von geringer Intensität zu beobachten, die vom Diester der Phosphorsäure herrührte. Die Phosphorsäurediester entstehen unter den von uns verwendeten Reaktionsbedingungen durch Olefinabspaltung aus den Phosphorsäuretriestern, z. B. im erwähnten Fall nach Gl. (10):



Bei Trialkylphosphiten sind die Umsetzungen mit Schwefeldioxid bei 50°C nach wenigen Stunden vollständig, Arylphosphite reagieren langsamer.

Dialkyl- und Diarylphosphite, $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, reagieren unter den von uns verwendeten Bedingungen (50°C) nicht mit Schwefeldioxid.

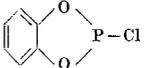
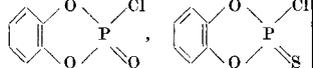
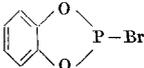
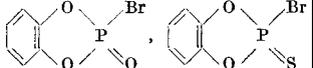
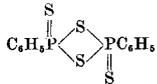
Aminophosphine setzen sich weniger übersichtlich mit Schwefeldioxid um. Die Reaktionsprodukte enthalten nach Aussage der kernmagnetischen ^{31}P -Resonanzspektren zahlreiche Verbindungen. Unter diesen konnten z. B. bei der Reaktion zwischen Tris-dimethylaminophosphin und Schwefeldioxid neben den Tris-dimethylamiden der Phosphorsäure und der Thiophosphorsäure End- (I) und Mittelgruppen (II) kettenförmig gebauter Polyphosphorsäure-dimethylamide identifiziert werden.



⁴) E. SCHWARZMANN u. J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6009 (1960).

Tabelle 1

Reaktionen von Schwefeldioxid mit Verbindungen, in denen Phosphor die Koordinationszahl 3 besitzt

Verbindung mit Phosphor der Ko.-Z. 3	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
Phosphorhalogenide			
PCl_3	50 °C, 28 Tage, PBr_3^* 50 °C, 24 Std., 10% $(\text{CH}_3)_4\text{NS}_2\text{O}_5$	OPCl_3	etwa 20proz. Umsetzung
PBr_3	50 °C, 120 Std.	OPCl_3 , SPCl_3 , S_8 OPBr_3 , SPBr_3	vollständige Umsetzung
$\text{P}(\text{NCS})_3$	50 °C, 18 Std.	$\text{OP}(\text{NCS})_3$, $\text{SP}(\text{NCS})_3$	Durch thermische Zersetzung von $\text{P}(\text{NCS})_3$ war mehr $\text{SP}(\text{NCS})_3$ entstanden als nach Gl. (2) zu erwarten war
$\text{P}(\text{NCO})_3$	50 °C, 72 Std.	$\text{OP}(\text{NCO})_3$, $\text{SP}(\text{NCO})_3$	etwa 20proz. Umsetzung, Abscheidung gelber Flocken
	50 °C, 24 Std. PBr_3^* (oder OPBr_3^*)	$\text{OP}(\text{NCO})_3$, $\text{SP}(\text{NCO})_3$	vollständige Umsetzung, Abscheidung gelber Flocken
	50 °C, 96 Std., PBr_3^*		ohne Katalysator nach 7 Tagen keine Reaktion
	50 °C, 18 Std.		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$	50 °C, 10 Tage, PBr_3^*	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	ohne Zusatz von PBr_3 nach 2 Wochen nur geringer Umsatz; mit überschüssigem SO_2 in Gegenwart von PBr_3 bei 50 °C in 2 Wochen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl} + \text{S}_8$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_2$	50 °C, 18 Std.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$	
Phosphin und Organylphosphine			
PH_3	Durchleiten von PH_3 durch fl. SO_2 bei etwa -20 °C	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{S}_8$	präparativ isoliert
$\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$	-78 °C, spontane, heftige Reaktion	$\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OH})_2 = \text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{OH})-\text{O}-\text{PC}_6\text{H}_5$ 	präparativ isoliert auf anderem Wege hergestellt und identifiziert ($\delta = -9,8$ ppm) auf anderem Wege hergestellt und identifiziert ($\delta = -71,3$ ppm) ⁵⁾

*) 1 Tropfen pro 10 ml Reaktionsgemisch.

5) E. FLUCK u. H. BINDER, Angew. Chem. 78, 677 (1966); Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

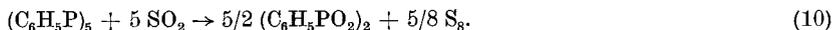
Verbindung mit Phosphor der Ko.-Z. 3	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
C_6H_5PH		$\begin{array}{c} S \\ \\ C_6H_5P - SH \\ \\ SH \end{array}$	$\delta = -60,2$ ppm, versuchsweise zugeordnet
		$\begin{array}{c} O \qquad \qquad OH \\ \qquad \qquad \\ C_6H_5P - SH \rightleftharpoons C_6H_5P - SH \\ \qquad \qquad \qquad \\ SH \qquad \qquad \qquad S \end{array}$	$\delta = -40,2$ ppm, versuchsweise zugeordnet
		$\begin{array}{c} S \qquad \qquad SH \\ \qquad \qquad \\ C_6H_5P - OH \rightleftharpoons C_6H_5P = O \\ \qquad \qquad \qquad \\ OH \qquad \qquad \qquad OH \end{array}$	$\delta = -14,6$ ppm, versuchsweise zugeordnet
$\langle C_6H_5 \rangle_2PH$	50 °C, 48 Std.	$(C_6H_5)_2P(O)OH,$ $(C_6H_5)_2P(S)OH$ $(C_6H_5)_2P(S)SH$	präparativ isoliert ($\delta = -25,5$ ppm) auf anderem Wege hergestellt und identifiziert ($\delta = -76,0$ ppm) auf anderem Wege hergestellt und identifiziert ($\delta = -56,5$ ppm)
$\langle C_6H_5 \rangle_3P$	50 °C, 10 Tage 50 °C, 12 Std., PBr_3^*	$(C_6H_5)_2P(O)OP(O)(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_3PO, (C_6H_5)_3PS$ $(C_6H_5)_2P(O),$ wenig $(C_6H_5)_3PS, S_8$ $(C_6H_5)_2P(O)(n-C_4H_9)_2,$ $(C_6H_5)_2P(S)(n-C_4H_9)_2$	$\delta = -32,2$ ppm ⁶⁾ etwa 50proz. Umsatz vollständige Umsetzung
$\langle C_6H_5 \rangle P(n-C_4H_9)_2$	50 °C, 12 Std.		
$\langle C_6H_5 \rangle_4P$	50 °C, 72 Std.	$[(C_6H_5)PO_2]_3, S_8$	isoliert
		Phosphite	
$\langle CH_3O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(CH_3O)_3PO, (CH_3O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle C_2H_5O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(C_2H_5O)_3PO, (C_2H_5O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle i-C_3H_7O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(i-C_3H_7O)_3PO, (i-C_3H_7O)_3PS$	Außerdem wird $CH_3CH=CH_2$ und $(i-C_3H_7O)_2P(O)(OH)$ gebildet
$\langle ClC_2H_4O \rangle_3P$	50 °C, 48 Std., PBr_3^*	$(ClC_2H_4O)_3PO, (ClC_2H_4O)_3PS$	quantitativer Umsatz ohne Zusatz von PBr_3 nach 7 Tagen bei 50 °C keine Umsetzung
$\langle n-C_4H_9O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(n-C_4H_9O)_3PO, (n-C_4H_9O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle C_2H_5CH(CH_3)O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(C_2H_5CH(CH_3)O)_3PO,$ $(C_2H_5CH(CH_3)O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle n-C_5H_{11}O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(n-C_5H_{11}O)_3PO, (n-C_5H_{11}O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle C_2H_5CH(CH_3)O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(C_2H_5CH(CH_3)O)_3PO,$ $(C_2H_5CH(CH_3)O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle (C_2H_5)_2CHO \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$((C_2H_5)_2CHO)_3PO,$ $((C_2H_5)_2CHO)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std.	$(CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)O)_3PO,$ $(CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)O)_3PS$	quantitativer Umsatz
$\langle C_6H_5O \rangle_3P$	50 °C, 18 Std., PBr_3^*	$(C_6H_5O)_3PO, (C_6H_5O)_3PS$	ohne Zusatz von PBr_3 nach 5 Tagen bei 50 °C keine Umsetzung

⁶⁾ K. MOEDRITZER, L. MAIER u. L. C. D. GROENWEGHE, J. chem. Engng. Data 7, 307 (1962).

Tabelle 1 (Fortsetzung)

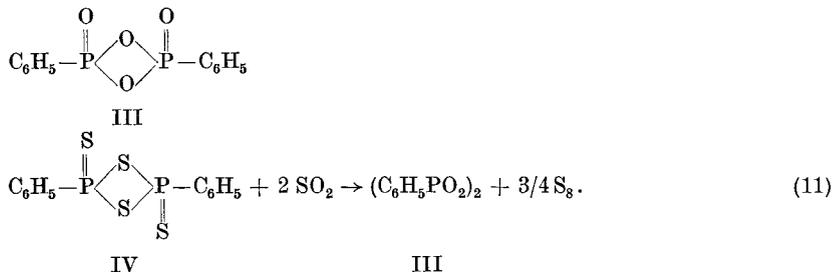
Verbindung mit Phosphor der Ko.-Z. 3	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte	Bemerkungen
Aminophosphine			
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$	50 °C, 12 Tage	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PS}$, $\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	Zwei weitere Linien im P-Resonanzspektrum des Reaktionsproduktes konnten nicht zugeordnet werden
	50 °C, 18 Std., PBr_3^*	wie vor	Nach 8 Wochen kristallisierte Schwefel aus
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	50 °C, 18 Std.	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{O})$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{S})$	Außer den nebenstehenden Produkten wurde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ gebildet; nach 2 Wochen kristallisierte Schwefel aus

Pentaphenyl-cyclopentaphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, reagiert mit flüssigem Schwefeldioxid bei 50 °C im Verlauf von drei Tagen vollständig zu Phenylphosphonsäureanhydrid und Schwefel nach Gl. (10):



Das entstandene Phenylphosphonsäureanhydrid schmilzt bei 105—106° und stimmt darin mit dem Schmelzpunkt der von CHERBULIEZ⁷⁾ beschriebenen dimeren Verbindung III überein.

Die gleiche Verbindung wird auch erhalten, wenn Perthiophosphonsäureanhydrid (IV) mit Schwefeldioxid entschwefelt wird. Die vollständige Umsetzung nach Gl. (11) erfordert bei 80 °C 8 Tage.



Da bei unseren Untersuchungen die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten vieler Phosphorverbindungen erstmals gemessen wurden, sind diese Werte tabellarisch zusammengefaßt. Tab. 2 enthält die chemischen Verschiebungen δ_{P} von Phosphor(III)-Verbindungen und den ihnen entsprechenden Derivaten OPR_3 und SPR_3 . Tab. 3 verzeichnet die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Diphosphiten.

⁷⁾ E. CHERBULIEZ, B. BAEHLER, F. HUNKELER u. J. RABINOWITZ, *Helv. chim. Acta* **44**, 1812 (1961).

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ_P von Phosphorverbindungen^{a)} [Fehlergrenzen etwa $\pm 1,0$ ppm]

Verbindung	Chemische Verschiebung δ_P [ppm]		
	Phosphor(III)- verbindung PR ₃	Phosphoryl- verbindung OPR ₂	Thiophosphoryl- verbindung SPR ₂
PCl ₃	-220	-2,2	-28,8
PBr ₃	-228	103,4	111,8
P(NCS) ₃	-86,6	61,0	9,3
P(NCO) ₃	-97,0	40,9	-12,4
P(C ₆ H ₅) ₂ Cl	-81,5	-42,7	-79,5
P(C ₆ H ₅)Cl ₂	-166	-34,0	-74,8
P(C ₆ H ₅) ₃	8 ^{b)}	-27	-42,6
P(cyclo-C ₆ H ₉) ₃	-4,3	-67,5	-70,1
P(C ₆ H ₅) ₂ (n-C ₄ H ₉) ₂	26,2	-45,2	-47,6
P(i-C ₄ H ₉) ₃	-19,0	-55,0	-74,0
P(n-C ₄ H ₉) ₃	32,3	-43,2	-48,0
P(n-C ₈ H ₁₇) ₃	32,0	-47,4	-54,8
P[N(CH ₃) ₂] ₃	-123,0	-23,4	-77,5
P[N(CH ₃) ₂](C ₂ H ₅) ₂	-43,5	-61,3	-85,1
P[N(CH ₃) ₂](C ₆ H ₅) ₂	-66,2	-3,0	-41,0
P(OCH ₃) ₃	-141,0	2,4	-73,0
P(OC ₂ H ₅) ₃	-139,0	1,0	-68,1
P(OC ₂ H ₄ Cl) ₃	-128,7	-2,0	-53,0
P[OCH(CH ₃) ₂] ₃	-137,0	+5,9	-62,5
P(O-n-C ₄ H ₉) ₃	-140,0	-1,0	-66,5
P $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{OCH} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3$	-143,0	4,3	-62,5
P(O-n-C ₈ H ₁₇) ₃	-134,5	4,0	-64,2
P $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{OCH} \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_3$	-140,5	4,4	-62,8
P $\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{OCH} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_3$	-143,5	4,0	-64,3
P $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{OCH} \\ \diagdown \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \right]_3$	-142,0	2,2	-66,8
P(OC ₂ H ₄ -C ₂ H ₁₀) ₃	-141,0	4,3	-74,0
P(OC ₂ H ₅) ₃	-128	18,0	-53,4
P(C ₆ H ₄ O ₂)Cl	-173	-18,0	-76,5
P(C ₆ H ₄ O ₂)Br	-195	-3,6	-55,1

^{a)} Die chemischen Verschiebungen δ_P beziehen sich auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Die Phosphor(III)-Verbindungen wurden in reinem Zustand vermessen, die Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen in den nach Tab. 1 gebildeten Reaktionsgemischen.

^{b)} in Benzol.

Tabelle 3
Chemische Verschiebungen δ_p und Kopplungskonstanten J_{PH} von Phosphorigsäureestern^{a)}

Verbindung	Chemische Verschiebung $\pm 1,0$ ppm	Kopplungskonstante ^{b)} Hz
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-9,5	676
$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-7,5	688
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-8,8	715
$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_4\text{Cl} \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-3,6	682
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OC}_4\text{H}_9(\text{n}) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-6,9	705
$\begin{array}{c} \text{OC}_4\text{H}_9(\text{n}) \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-5,5	690
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \\ \text{OC}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-6,1	690
$\begin{array}{c} \text{OC}_5\text{H}_{11}(\text{n}) \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-3,5	666
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-5,7	678
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-5,7	678
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-4,8	670
$\begin{array}{c} \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$		

a) Alle Verbindungen waren in den entsprechenden Phosphorigsäuretriestern gelöst. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85proz. wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Die Fehlergrenzen betragen ± 1 ppm oder weniger.

b) Die Kopplungskonstanten wurden den ^{31}P -Spektren entnommen.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Chemische Verschiebung $\pm 1,0$ ppm	Kopplungskonstante b) Hz
$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{17}(\text{n}) \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-7,4	702
$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_{17}(\text{n}) \\ \\ \text{OC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \end{array}$	-8,8	725
$\begin{array}{c} \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}-\text{P}=\text{O} \\ \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{array}$	0,0	746

Experimentelles

Für die Umsetzungen der Phosphor(III)-Verbindungen mit Schwefeldioxid wurden im allgemeinen Bombenrohre von etwa 35 cm Länge, 15 mm äußerem Durchmesser und 2,0 mm Wandstärke verwendet. Auf etwa 10 g der Phosphor(III)-Verbindung wurde bei -78°C so viel SO_2 aufkondensiert, daß gegenüber der nach Gl. (1) erforderlichen Menge ein kleiner Überschuß vorhanden war. Gegebenenfalls wurde 1 Tropfen PBr_3 als Katalysator zugesetzt. Nachdem das Bombenrohr verschlossen war, wurde es auf die in Tab. 1 vermerkte Temperatur gebracht. Die Wahl geeignet dimensionierter Bombenrohre ermöglichte die Aufnahme kernmagnetischer ^{31}P -Resonanzspektren, ohne daß die Rohre geöffnet werden mußten, so daß der Fortgang der Reaktion leicht verfolgt werden konnte. Nach Beendigung der Umsetzung wurden die Reaktionsgemische mit Hilfe ihrer ^{31}P -Resonanzspektren qualitativ und quantitativ analysiert und teilweise präparativ aufgearbeitet.

Die Spektren wurden mit einem Varian-HR-60-Spektrometer bei 24,3 MHz und einer Feldstärke von etwa 14090 Gauß aufgenommen.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1967.