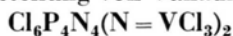


## Zur Darstellung von Vanadiniminen:



A. SLAWISCH und J. PIETSCHMANN

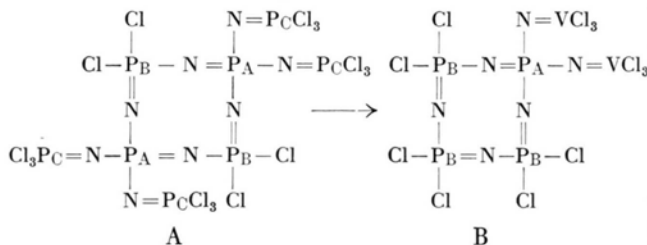
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. 25 b, 321 [1970]; eingegangen am 19. Februar 1970)

In den letzten Jahren wurde mehrfach über Vanadinimine berichtet<sup>1</sup>. Die Darstellung von Vanadiniminen aus Aminen durch Umsetzung mit Vanadinoxidchlorid gelingt nicht; das dabei entstehende Wasser zersetzt die Verbindung.

In Verbindungen mit der Gruppierung  $-\text{NPCl}_3$  (Kirsanov-Produkten<sup>2</sup>) kann  $=\text{PCl}_3$  bei Umsetzung mit  $\text{VOCl}_3$  durch  $=\text{VCl}_3$  unter gleichzeitiger Bildung von Phosphoroxidchlorid ersetzt werden. Die Umsetzung mit Verbindungen der Art  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{NPCl}_3$  führt allerdings nicht zu isolierbaren Verbindungen.

Setzt man aber cyclisches Tetra-trichlorophosphazo-2.2.6.6-amino-tetrachloro-phosphornitrilchlorid<sup>3</sup> in 1.2-Dichloräthan mit Vanadinoxidchlorid um, so erhält man die folgende Verbindung:



Das Ausgangsprodukt A zeigte im IR-Spektrum (in Nujol) die folgenden Banden:

472 m., 478 m., 513 m., 522 m., 550 st., 573 st.,  
598 st., 673 schw., 722 schw., 770 st., 805 st.,  
835 st., 970 s.st., 1240 s.st., 1305 s.st.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden des IR-Spektrums für das Ausgangsprodukt A wurde von LEHR und PIETSCHMANN<sup>3</sup> auf Grund der von STAHLBERG und STEGER<sup>4</sup> für das tetramere cyclische Phosphornitrilchlorid getroffenen Zuordnung vorgenommen. Das Endprodukt B zeigt die folgenden Absorptionsbanden: 485 br.m., 600 br.st., 688 schw., 822 m., 990 br.st., 1310 br.st., 1540 schw., 1610 m., 2660 m.

Danach bleibt für das Endprodukt B die außerordentlich starke Bande bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  für die asymmetrische Ringschwingung bestehen.

Die bei  $970\text{ cm}^{-1}$  auftretende Absorptionsbande wurde beim Ausgangsprodukt A der  $\text{P}=\text{N}$ -Schwingung zugeordnet. Sie ist beim Endprodukt B bei  $990\text{ cm}^{-1}$  stark verbreitert. Diese Verbreiterung kann auf eine Überlagerung durch die  $\text{V}=\text{N}$ -Schwingung zurückgeführt werden.

Das  $^{31}\text{P}$ -kernmagnetische Resonanzspektrum der Ausgangsverbindung A in 1.2-Dichloräthan weist drei chemische Verschiebungen bei +11,4, +18 und +34,1 ppm bezogen auf 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auf. Sie sind den Phosphoratomen  $\text{P}_B$ ,  $\text{P}_C$  und  $\text{P}_A$  zuzuordnen<sup>3</sup>.

Das  $^{31}\text{P}$ -kernmagnetische Resonanzspektrum des Vanadinimins ergibt zwei chemische Verschiebungen bei +7,3 und +3,2 ppm ebenfalls bezogen auf 85-proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Multipllett) mit den Intensitäten 3 : 1. Sie entsprechen den Phosphoratomen  $\text{P}_B$  und  $\text{P}_A$ .

## Zur Darstellung des Vanadinimins (B)

9,2 g (0,01 Mol)  $\text{P}_8\text{N}_8\text{Cl}_{16}$  und 6,9 g (0,04 Mol)  $\text{VOCl}_3$  werden in 100 ccm 1.2-Dichloräthan etwa eine Stde. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird abgesaugt und das Produkt aus 1.2-Dichloräthan umkristallisiert. In der Mutterlauge wird mit  $^{31}\text{P}$ -NMR  $\text{POCl}_3$  nachgewiesen. Die braunen Kristalle schmelzen unter Zersetzung bei  $60^\circ\text{C}$ .

Wir danken Frau Professor Dr. M. BECKE für wertvolle Anregungen.

<sup>1</sup> H. BÜRGER, O. SMREKAR u. U. WANNAGAT, Mh. Chem. 95, 292 [1964]; K. DEHNICKE, Angew. Chem. 79, 253 [1967]; A. SLAWISCH, Naturwissenschaften 56, 369 [1969]; A. SLAWISCH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2</sup> A. V. KIRSANOV, Zh. Obshch. Khim. 22, 1346 [1952].

<sup>3</sup> W. LEHR u. J. PIETSCHMANN, unveröffentlicht.

<sup>4</sup> U. STAHLBERG u. E. STEGER, Spectrochim. Acta [London] 23 A, 627 [1967].