

	(7a)	(7b)	(7c)	(7d)	(7e)
Y	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	PS(OC ₆ H ₅) ₂	PO(C ₆ H ₅) ₂	PS(C ₆ H ₅) ₂	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃
X	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	CH ₃
IR-Banden (cm ⁻¹)					
ν _{P-H}	2460 m, 2400 Sch	2450 s, 2370 s	2410 m, 2350 Sch	2400 Sch, 2340 s	2400 m, 2350 Sch
ν _{P=N}	1140 sst	1200 sst	1220 sst	1190 sst	1140 sst
Chemische Verschiebungen [a] (ppm)					
δ ³¹ P [e] (PH)	-21.5; Doppeltredezett	-23.3; Dublett [b]	-22.4; Dublett [b]	-24.4; Dublett [b]	+1.4; Dublett [b]
(Z)		-52.7; Dublett	-12.0 [b]	-42.5 [b]	
δ ¹ H (PH)	-6.82; Dublett	-6.90 [c]; Doppeldublett	-6.86; Doppeldublett	-7.12; Doppeldublett	-7.07; Dublett [c]
(NCH ₃)	-2.52; Dublett	-2.48; Dublett	-2.48; Dublett	-2.50; Dublett	-2.53; Dublett
(PCH ₃)					-1.66; Dublett
Spin-Spin-Kopplungen (Hz)					
J _{PH}	587	583	575	564	508
J _{PNP}		51	[d]	[d]	
J _{PNPH}		3.5	3.2	4.0	
J _{PCH}					14.0
J _{PNCH}	11.6	11.7	12.2	11.7	12.4

[a] In CH₂Cl₂ gegen 85-proz. Phosphorsäure (extern) bzw. TMS (intern) gemessen und zu niedrigen Feldstärken hin negativ angegeben.

[b] Signal oder Signalkomponenten durch Aufspaltung verbreitert, Multipllettstruktur nicht mehr (eindeutig) erkennbar.

[c] Indirekt, da wegen Überlagerung nicht direkt meßbar. [d] Wegen Überlagerung nicht meßbar.

[e] Für die Aufnahme der ³¹P-NMR-Spektren danken wir Herrn Dipl.-Chem. K. Schumann.

Zu einem ähnlichen Ergebnis führen die Umsetzungen von (5) mit dem Kaliumsalz des Diphenylthiophosphor-, Diphenylphosphin- oder Diphenylthiophosphinsäureamids (6), Y = PS(OC₆H₅)₂, PO(C₆H₅)₂, PS(C₆H₅)₂, wenn sie zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei -70 °C ablaufen. In jedem Fall entsteht das (P)H-Iminophosphoran (7). Mit der in der genannten Reihenfolge abnehmenden Acidität der Amide nehmen für die daraus erhaltenen Verbindungen (7b-d) ν_{PH} und J_{PH} gleichlaufend^[7] ab.

Empfindlicher als auf die Abwandlung von Y spricht die Reaktion auf die Veränderung von X an: Mit Dimethylaminomethylchlorphosphin (5), X = CH₃, entsteht noch einheitlich das Iminophosphoran (7e), mit Dimethylchlorphosphin läßt sich unter den Reaktionsprodukten zwar spektroskopisch ebenfalls das (P)H-Iminophosphoran nachweisen, es ist aber offenbar nicht mehr stabil genug, um nicht Sekundärreaktionen einzugehen. Entsprechende Diphenyl-Verbindungen (mit Y = SO₂C₆H₄CH₃^[8] und PO(C₆H₅)₂^[4]) schließlich sind überhaupt nur als Aminophosphine (1) beschrieben. Im Gleichgewicht (1) ⇌ (2) verstärkt sich mithin die Tendenz zu (2) in der Reihe X = C₆H₅, CH₃, N(CH₃)₂.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Suspension von 10 mmol des Natrium- oder Kaliumsäureamids (6) in 100 ml Methylchlorid oder Äther werden unter starkem Rühren bei -70 °C während einer Stunde 10 mmol Chlorphosphin (5) in 100 ml des gleichen Lösungsmittels zugetropft. Danach filtriert man bei Raumtemperatur unter Stickstoff vom ausgefallenen Alkalimetallchlorid ab und entfernt das Lösungsmittel bei 20 °C im Vakuum.

Eingegangen am 20. Mai 1969 [Z 20a]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. H. Roßknecht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 31. Mitteilung über Phosphazene. Diese Arbeit wurde von der deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 30. Mitteilung: A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. 24b, 799 (1969).

[2] H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967).

[3] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).

[4] K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, J. org. Chemistry 31, 2426 (1966); R. H. Kratzer u. K. L. Paciorek, ibid. 32, 853 (1967).

[5] O. J. Scherer u. G. Schieder, Chem. Ber. 101, 4184 (1968).

[6] A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 209 (1968); J. Ebeling, M. Avitabile-Leva u. A. Schmidpeter, noch unveröffentlicht.

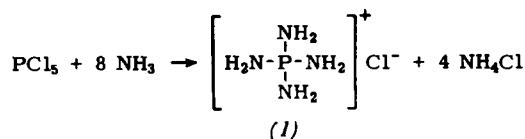
[7] R. Wolf, J. R. Miquel u. F. Mathis, Bull. Soc. chim. France 1963, 825.

[8] V. I. Shevchenko, V. T. Stratienco u. A. M. Pinchuk, Z. obšč. Chim. 30, 1566 (1960); J. gen. Chem. USSR 30, 1573 (1960).

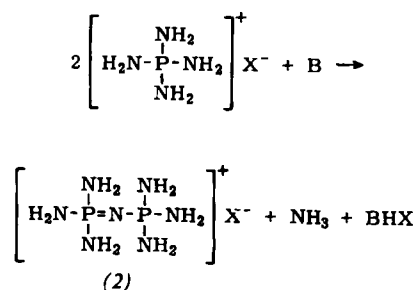
Zwei neue Produkte der Ammonolyse von Phosphorpentachlorid: [P(NH₂)₄]Cl und [P(NPCl₂)₄]Cl^[1]

Von A. Schmidpeter und C. Weingand^[*]

Aus der seit langem und vielfach untersuchten Umsetzung von PCl₅ mit NH₃^[2] wurde vor einiger Zeit^[3] als bisher niedrigstes kondensiertes Produkt Triaminophosphoranylidenaamino-triaminophosphonium-chlorid (2), X = Cl, erhalten, nicht jedoch das nach

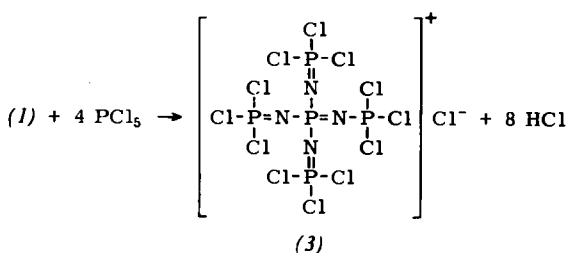


zu erwartende unkondensierte Substitutionsprodukt (1). Wir konnten das Tetraaminophosphonium-jodid (1), J statt Cl, δ³¹P(H₂O) = -31.6 ppm (Standard H₃PO₄), kürzlich auf einem Umweg darstellen^[4] und fanden, daß es thermisch beachtlich stabil ist, jedoch bei Baseneinwirkung leicht kondensiert:

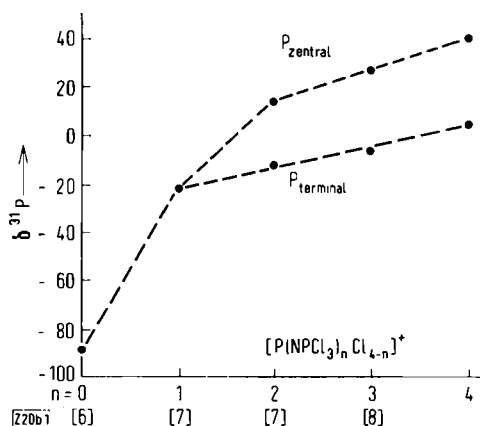


Bei einer neuerlichen Überprüfung der Umsetzung von PCl_5 mit flüssigem NH_3 zeigte sich nun, daß tatsächlich zunächst nur (1), $\delta^{31}\text{P}$ (H_2O) = -28.4 ppm entsteht^[10], das erst beim Aufarbeiten des Rohprodukts mit Diäthylamin/Chloroform nach Klement und Koch^[5] zu (2), $X = \text{Cl}$, $\delta^{31}\text{P}$ (H_2O) = -15.5 ppm^[13] (CH_3OH oder NH_3): -15.6 ppm), kondensiert. Entfernt man aus dem Reaktionsprodukt NH_4Cl jedoch durch Sublimation im Hochvakuum bei 150 °C und extrahiert den Sublimationsrückstand mit Methanol, so kann (1) rein erhalten werden.

Einstufig durchgeführt, liefert die Ammonolyse von PCl_5 lineare oder cyclische Phosphazene, an deren Aufbau jeder Phosphor nur mit einer oder zwei seiner vier Koordinationsrichtungen teilnimmt, die mithin unverzweigt sind. Weitere, verzweigende Kondensation wird bei niedrigem NH_3/PCl_5 -Verhältnis durch den Mangel an PNH_2 -, bei hohem durch den Mangel an reaktiven PCl -Funktionen verhindert^[2]. Hingegen sollte aufeinanderfolgendes Einwirken von NH_3 und PCl_5 im Überschuß zur Kettenverzweigung führen können. Das erste doppelt verzweigte offenkettige Phosphazen (3) erhält man so aus (1) durch neuerliche Umsetzung mit PCl_5 .



Mit dem Kation, das wir zur Isomerenunterscheidung in Anlehnung an Neopentan als neo- $[\text{P}_5\text{N}_4\text{Cl}_{12}]^+$ kennzeichnen, wurden außerdem auch das Hexachloroantimonat aus (3) und SbCl_5 , das Dichlorojodat $[\delta^{31}\text{P}$ (C_2Cl_4) = +3.4 ppm (Dublett), +38.5 ppm (Quintett); $J_{\text{PNP}} = 29.9 \text{ Hz}$] aus Tetraaminophosphoniumjodid und PCl_5 sowie das Trijodomercurat $[\delta^{31}\text{P}$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) = +4.1 ppm (Dublett), +39.3 ppm (Quintett); $J_{\text{PNP}} = 28.7 \text{ Hz}$] dargestellt. Ihr ^{31}P -NMR-Spektrum^[**] zeigt das charakteristische Bild eines (als solches bisher noch nicht beobachteten) AB_4 -Spinsystems ($J/\nu\delta = 0.02$) und belegt damit die symmetrische Struktur. Die hohen Verschiebungen entsprechen dem beträchtlichen Anstieg aller $\delta^{31}\text{P}$ -Werte der Kationen $[\text{P}(\text{NCl}_2)_n\text{Cl}_{4-n}]^+$ mit n ; (3) vervollständigt mit $n = 4$ diese Reihe. $\delta^{31}\text{P}$ (terminal) zeigt schön die additive Abhängigkeit von den Substituenten am Nachbarphosphoratom in PNP-Systemen^[9].



Tetraaminophosphonium-chlorid (1):

Unter intensivem Rühren wird PCl_5 in kleinen Portionen in flüssiges NH_3 von -70 °C eingetragen. Es entsteht eine fast klare Lösung, die nach Abdampfen des NH_3 ein weißes Pulver zurückläßt. Die Auswaage entspricht der Aufnahme von 8 mol NH_3/mol PCl_5 . Das Produkt wird bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr 30 Std. auf 150–155 °C gehalten, wobei 4 mol $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{mol}$

PCl_5 absublimieren. Der Rückstand wird in wasserfreiem Methanol aufgenommen, die Lösung filtriert und mit etwa dem gleichen Volumen Äther versetzt. (1) scheidet sich feinkristallin aus, wird sofort abgetrennt und getrocknet. In 100 ml CH_3OH lösen sich etwa 3 g (1). Ausbeute: 46%. (1) zersetzt sich oberhalb 200 °C ohne zu schmelzen.

Tetrakis(trichlorphosphazo)phosphonium-chlorid (3) und -dichlorojodat:

(1) und PCl_5 werden im Molverhältnis 1:4 in CHCl_3 suspendiert und zum Rückfluß erwärmt. Nach 3 Std. ist die HCl -Entwicklung beendet. (3) kann aus C_2Cl_4 mit CCl_4 umgefällt werden. Aus $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]^+$ und PCl_5 im Molverhältnis 1:5 entsteht analog das ungleich leichter lösliche Salz mit JCl_2^- statt Cl^- in großen, blaßgelben Kristallen.

Eingegangen am 10. Juni 1969 [Z 20b]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. C. Weingand
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München, Meiserstraße 1

[**] Herrn Dipl.-Chem. K. Schumann danken wir für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

[1] 33. Mitteilung über Phosphazene. — 32. Mitteilung: J. Ebeling, N. Schindler u. A. Schmidpeter, Chem. Ber., im Druck; 31. Mitteilung: A. Schmidpeter u. H. Roßknecht, Angew. Chem. 81, 572 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 8 (1969).

[2] A. Schmidpeter, C. Weingand u. E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. 24b, 799 (1969).

[3] M. Becke-Goehring u. B. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. 353, 320 (1967).

[4] A. Schmidpeter u. C. Weingand, Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 210 (1968).

[5] R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).

[6] A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 535 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 564 (1967).

[7] E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem. 315, 181 (1962).

[8] H. P. Latscha, W. Haubold u. M. Becke-Goehring, Z. anorg. allg. Chem. 339, 82 (1965).

[9] A. Schmidpeter, H. Brecht u. J. Ebeling, Chem. Ber. 101, 3902 (1968).

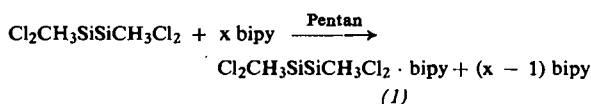
[10] R. Appel u. G. Köhnlein erhielten (1) schon früher bei der Umsetzung von Triphenylphosphit mit einem $\text{NH}_2\text{Cl}/\text{NH}_3$ -Gemisch (persönliche Mitteilung; Dissertation G. Köhnlein, Universität Heidelberg 1963).

2,2'-Bipyridyl-Addukte von Disilanen

Von D. Kummer, H. Köster und M. Speck^[*]

Bei Untersuchungen zur Chemie von Polysilanen gelang uns erstmalig die Darstellung stabiler Aminkomplexe von Disilanen: Tetrachlordimethyldisilan-Bipyridyl (1) und Hexachlordisilan-Bipyridyl (2). Bisher waren Versuche, derartige Verbindungen zu isolieren, stets an der basekatalysierten Umlagerung der Disilane gescheitert^[1,2]. Mit (1) und (2) sind Vertreter einer Verbindungsklasse zugänglich geworden, die u. a. für die Untersuchung der Natur von Donor-Acceptorkomplexen des Siliciums und der Umlagerungen von Di- und Polysilanen von Bedeutung ist.

Die 1:1-Bipyridyl(=bipy)-Additionsverbindung (1) bildet sich glatt aus den Komponenten bei Raumtemperatur in unpolaren organischen Lösungsmitteln, aus denen sie als zitronengelbes, kristallines Pulver ausfällt.



Analysen und ^1H -NMR-Spektren bestätigen die Zusammensetzung 1:1; eine Additionsverbindung mit höherem Bipyridylgehalt (z. B. 1:2) ist auch mit einem großen Überschuß an bipy nicht erhältlich.