

fällt. Es bilden sich 2.3 g (7.1 mMol) *IV* (71% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 117–118°. Analog wird mit *Triäthylphosphin* das *Triäthyl-[α -hydroxy-isopropyl]-phosphoniumjodid* hergestellt. Schmp. 180–182°.

$C_9H_{22}OPJ$ (304.2) Ber. C 35.53 H 7.29 J 41.72 Gef. C 36.04 H 7.31 J 41.60

Alkalische Spaltung von IV: Eine Lösung von 4.0 g (12.3 mMol) *IV* in 10 ccm Wasser wird mit Natronlauge versetzt und das dabei ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zugabe von *Benzyljodid* fallen aus der getrockneten Ätherlösung 3.8 g (10.7 mMol) *Dimethyl-phenyl-benzyl-phosphoniumjodid* (87% d. Th.) aus. Schmp. und Misch-Schmp. 171–173°.

Umsetzung von Tetraphenyl-cyclotetraphosphin (I) mit Phenyldijodphosphin: Eine Lösung von 5.7 g (15.7 mMol) Phenyldijodphosphin in 20 ccm Benzol wird mit einer Lösung von 1.7 g *I* (3.9 mMol) in 10 ccm Benzol vereinigt. Es fällt sogleich ein orangefarbener Niederschlag aus, 6.5 g *Diphenyl-dijod-diphosphin (II)* (88% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 177–179°.

MARGOT BECKE-GOEHRING, THEO MANN und HANS DIETRICH EULER

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, X¹⁾

Die Synthese von zwei neuen Phosphornitrid-chloriden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Juli 1960)

Durch Umsetzen der Amide der Orthophosphorsäure $H_2NP(O)(OH)_2$, $(H_2N)_2P(O)OH$ und $(H_2N)_3PO$ mit PCl_5 kann $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ hergestellt werden, das fest, aber leicht zu verflüssigen ist. Aus $SP(NH_2)_3$ und PCl_5 erhält man das hochschmelzende $Cl_2P[-N=PCl_3]_3$. Beide Säurechloride sind sehr reaktionsfähig.

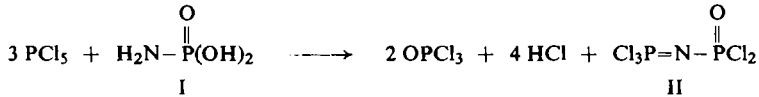
Es ist bekannt²⁾, daß das Monoamid der Schwefelsäure, H_2NSO_3H , mit PCl_5 in der Weise reagiert, daß die OH-Gruppe der Säure durch Cl ersetzt wird, während die zwei am Stickstoff sitzenden H-Atome durch PCl_3 substituiert werden; es entsteht $Cl_3P=N-SO_2Cl$. Aus Sulfurylamid erhält man ganz analog³⁾ $Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3$. Wenn die Amide der Phosphorsäure zu einer ähnlichen Reaktion mit PCl_5 befähigt waren, mußte sich, von ihnen ausgehend, eine Anzahl von Phosphornitrid-chloriden herstellen lassen.

Monoamidophosphorsäure setzt sich in Tetrachloräthanlösung rasch und fast quantitativ nach der folgenden Gleichung um:

¹⁾ IX. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING und J. SCHULZE, Chem. Ber. **91**, 1188 [1958].

²⁾ F. EPHRAIM und M. GUREWITSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 138 [1910]; A. V. KIRSANOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1950**, 426; C. A. **45**, 1503 [1951].

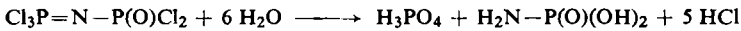
³⁾ A. V. KIRSANOV, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 1346 [1952]; C. **1956**, 1242; C. A. **47**, 5836 [1953].



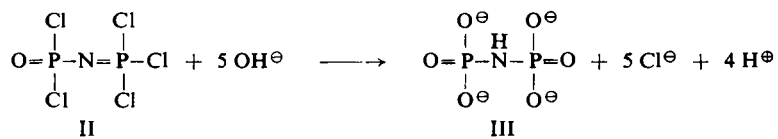
Die Reaktion geht besonders dann glatt vor sich, wenn man das entstehende HCl mittels durchgesaugter Luft laufend entfernt.

Anm. b. d. Korr.: II ist offenbar identisch mit einer Substanz, die G. BARTH-WEHRENALP (Privatmittel.) zuerst als eines der Produkte der Reaktion zwischen PCl_5 , OPCl_3 und NH_4Cl gefunden hat. Die gleiche Substanz, für die allerdings noch andere Formeln diskutiert werden, ist von E. J. KAHLER, Amer. Pat. 2925320, bei der Reaktion zwischen PCl_5 und Hydroxylaminsalzen erhalten worden.

II ist gut kristallisiert. Mit wenig Wasser, d. h. in konzentrierter Lösung, entsteht aus II NH_4^\oplus und Orthophosphat. Mit viel Wasser, d. h. in verdünnter Lösung, tritt Hydrolyse nach der folgenden Gleichung ein:

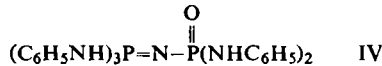


Verwendet man zur Hydrolyse verdünnte Alkalilauge, so findet folgende Umsetzung statt:



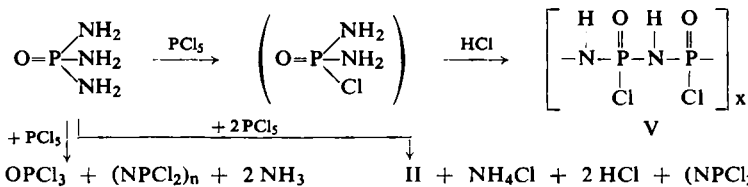
Die Tatsache, daß die Hydrolyse verschiedene Produkte liefert, ist dadurch begründet, daß das Primärprodukt III bei kleinen p_{H} -Werten leicht weiter zu Amidophosphat und Phosphat bzw. zu Ammoniumion und Phosphat hydrolysiert wird⁴⁾. Die glatte Bildung von III beweist, daß in II zwei P-Atome über eine N-Brücke miteinander verbunden sind.

II liefert mit Aminen Amide, mit Anilin z. B. ein gut kristallisiertes Anilid (IV).



Erstaunlicherweise erhält man II auch, wenn man von dem Diamid oder dem Triamid der Orthophosphorsäure ausgeht.

$\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ kann mit PCl_5 in verschiedener Weise reagieren. Stets entwickelt sich bei der Umsetzung HCl. Entfernt man den Chlorwasserstoff nicht sofort mittels durchgesaugter Luft, so entsteht ein Polymeres V mit bis zu 80% Ausbeute. Offenbar wird zunächst eine NH_2 -Gruppe des $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ durch Cl substituiert, und dieses Zwischenprodukt wird durch HCl kondensiert – analog dem Verhalten von Phosphoryltriamid selbst mit HCl ⁵⁾.

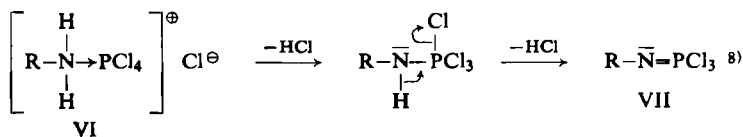


⁴⁾ Vgl. z. B. R. KLEMENT und G. BIBERACHER, Z. anorg. allg. Chem. 283, 246 [1956].

⁵⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1771 [1956].

Sorgt man dagegen während der Umsetzung für Entfernung des Chlorwasserstoffs, so bildet sich II mit etwa 50-proz. Ausbeute neben etwas OPCl_3 , wenig $(\text{NPCl}_2)_3$ und Reaktionsprodukten zwischen NPCl_2 und $\text{PCl}_5^{6)}$. Aus $(\text{H}_2\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ und PCl_5 konnte II neben polymeren Stoffen in etwa 50-proz. Ausbeute gewonnen werden.

Diese Reaktionen zeigen, daß sich das Di- und das Triamid der Phosphorsäure gegen PCl_5 grundsätzlich anders verhalten können als das Diamid der Schwefelsäure. Im Falle der Phosphorsäureamide kann man die Reaktion so lenken, daß nur *eine* NH_2 -Gruppe im Sinne einer „Kirsanov-Reaktion“ (Substitution von 2 H-Atomen des Amids durch PCl_3) reagiert, während die anderen NH_2 -Gruppen durch Cl ersetzt werden. Im Falle des Sulfurylamids wurde dagegen bisher immer Kirsanov-Reaktion an *beiden* NH_2 -Gruppen beobachtet, und das Gleiche gilt für die Reaktion von Harnstoff mit $\text{PCl}_5^{7)}$. Die Kirsanov-Reaktion verläuft wohl in der Weise, daß zunächst PCl_5 als Lewis-Säure mit dem Amid reagiert (VI). Das Addukt stabilisiert sich unter HCl -Abspaltung zu dem Reaktionsprodukt VII. Dies geht besonders dann glatt vor sich, wenn die Gruppe R einen stark elektronegativen Liganden darstellt. Wenn R positiver und damit die $\text{R}-\text{N}$ -Bindung polarer ist, wird dagegen diese Bindung leicht heterolytisch gespalten, und mit PCl_5 tritt Ersatz der NH_2 -Gruppe durch Chlor ein.



Wenn diese Arbeitshypothese richtig war, so war von vornherein zu erwarten, daß sich $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ gegen PCl_5 anders verhalten mußte als $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$. Aus Thiophosphoryl-triamid ließ sich der Schwefel mit PCl_5 leicht entfernen und durch Chlor ersetzen. Anschließende Kirsanov-Reaktion führt dann glatt zur Bildung des Säurechlorids VIII⁹⁾. Ob für dieses Säurechlorid Formel VIIIa oder VIIIb richtig ist, muß dahingestellt bleiben. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz (202°) deutet auf VIIIb. Vielleicht müssen — wie bei PCl_5 selbst¹⁰⁾ — sowohl eine kovalente wie auch ionische Strukturen in Betracht gezogen werden.

VIII gehört seiner Zusammensetzung nach zu einer Gruppe von Verbindungen der Bruttoformel $(\text{NPCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$, die von N. L. PADDOCK und H. T. SEARLE¹¹⁾ als

⁶⁾ Vgl. dazu L. G. LUND, N. L. PADDOCK, J. E. PROCTOR und H. T. SEARLE, J. chem. Soc. [London] 1960, 2542.

⁷⁾ A. V. KIRSANOV, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. Chem. Wiss. 1954, 646; vgl. C. Sonderband 1950–54, Tl. VII, 4557; C. A. 49, 13162 [1955].

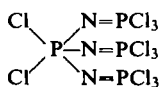
⁸⁾ An dem Reaktionsmechanismus ändert sich nichts Grundsätzliches, wenn ein an N gebundenes H-Atom durch die POCl_2 -Gruppe ersetzt ist; dann werden natürlich nur 1 Mol. HCl und 1 Mol. OPCl_3 abgespalten. Vgl. dazu E. S. LEVCHENKO, I. N. ZHMUROVA und A. V. KIRSANOV, J. allg. Chem. (russ.) 29, 2262 [1959]; C. A. 54, 10926 [1960].

⁹⁾ Dies hängt sicher damit zusammen, daß in $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ der π -Bindungsanteil in der $\text{S}-\text{P}$ -Bindung geringer ist als der der $\text{O}-\text{P}$ -Bindung in $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ (Vgl. J. R. VAN WAZER, J. Amer. chem. Soc. 78, 5709 [1956]; J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY und R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 [1956]). An das weniger abgeschirmte P-Atom kann Cl^{\ominus} leichter nucleophil angreifen.

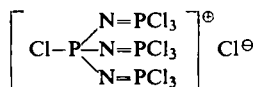
¹⁰⁾ Vgl. z. B. J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, S. 238, Interscience Publ., New York 1958.

¹¹⁾ Advances in Inorganic Chemistry, Bd. I, S. 347, Academic Press, New York 1959.

Reaktionsprodukte von NH_4Cl mit PCl_5 beschrieben und als kettenförmig gebaut angesehen werden⁶⁾. Das erste Glied dieser Reihe, NP_2Cl_7 , ist von W. L. GROENEVELD,

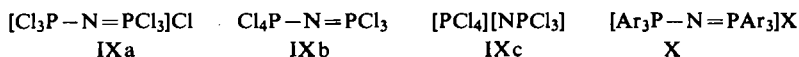


VIII a



VIII b

J. H. VISSER und A. M. J. H. SEUTER¹²⁾ isoliert worden, und auch das entsprechende Bromid ist leicht zugänglich¹³⁾. Für diese Verbindung ist Formel IX zu diskutieren. IXa ist wohl am wahrscheinlichsten, nachdem es R. APPEL¹⁴⁾ gelungen ist, salzartige Verbindungen vom Typ X herzustellen.



Die Verbindung $(\text{NPCl}_2)_2 \cdot \text{PCl}_5$ ist ebenfalls erhalten und als Anilid der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{N}_2\text{Cl}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)_7$ identifiziert worden¹⁵⁾.

VIII mit der Bruttoformel $(\text{NPCl}_2)_3 \cdot \text{PCl}_5$ wäre das dritte Glied dieser Reihe. Aber seiner Herstellung nach kommt für VIII sicher keine solche Konstitution in Frage, wie sie PADDOCK und Mitarbeiter für die Glieder dieser Reihe annehmen, nämlich eine Kette von NPCl_2 -Gruppen, die an den Enden mit PCl_5 (bzw. mit PCl_4 und Cl) abgesättigt ist. Ob die höheren Glieder der Reihe $(\text{NPCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_5$ nicht Substanzgemische darstellen, in denen kettenförmige Phosphornitrichloride¹⁶⁾ zusammen mit Substanzen vom Typus VIII vorliegen, erscheint vielleicht erwägenswert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ (II): Zur Umsetzung verwendet man einen kleinen Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist und ein bis in die Mitte des Kolbens reichendes Thermometer trägt. In den Kolben ragt eine Kapillare hinein, durch die getrocknete Luft eintreten kann; durch Evakuieren am Ende des Rückflußkühlers kann man diese durch das Reaktionsgemisch hindurchsaugen. Das Gerät und sämtliche Reagenzien müssen peinlich getrocknet sein. Der Suspension von 1.2 g *Monoamidophosphorsäure*¹⁷⁾ in 40 ccm Tetrachloräthan setzt man schnell 4 g reines PCl_5 zu. Dann evakuiert man und saugt bei geringem Unterdruck Luft durch das Reaktionsgemisch. Gleichzeitig rührt man das Reaktionsgemisch mit Hilfe eines Magnetrührstabes und erhitzt langsam, bis das Tetrachloräthan unter Rückfluß siedet. Nach etwa 1 Stde. reguliert man das Vakuum so, daß die Innentemperatur im Kolben bei siedendem Lösungsmittel 80° erreicht. Nach etwa 4 Stdn. ist die Reaktion beendet. Falls bei der Umsetzung geringe Mengen eines unlöslichen Produktes entstanden sein sollten, filtriert man diese in einer geschlossenen Apparatur unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Das Filtrat wird i. Vak. von Tetrachloräthan und OPCl_3 durch Destillation befreit. Dabei arbeitet man zunächst bei 14 Torr und steigert die Badtemperatur bis auf 90° . Anschließend wird

12) J. inorg. nucl. Chem. 8, 245 [1958].

13) K. JOHN und TH. MOELLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 2647 [1960].

14) Erscheint demnächst in Chem. Ber.

15) X. BILGER, Franz. Pat. 1 157 097, s. l. c.⁶⁾

16) M. BECKE-GOEHRING und G. KOCH, Chem. Ber. 92, 1188 [1959].

17) Zur Darstellung vgl. z.B. M. BECKE-GOEHRING und J. SAMBETH, Chem. Ber. 90, 2075 [1957].

i. Hochvak. (0.005 Torr) destilliert. Die bei 55–58° übergehende Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit. Schmp. 35°. Ausb. 2.9 g (88% d. Th.).

P_2ONCl_5 (269.2) Ber. P 23.01 N 5.2 Cl 65.84

Gef. P 22.95 N 5.3 Cl 65.95 Mol.-Gew. 270 (Kryoskop. in Benzol)

II ist in organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen, löslich.

Setzt man in gleicher Weise 1.1 g *Ammoniumdiamidophosphat*¹⁸⁾ in 25 ccm trockenem Tetrachloräthan mit 8.3 g PCl_5 um, so erhält man nach etwa 6stdg. Reaktionszeit und anschließender Aufarbeitung durch Filtration und Destillation 1.4 g (51% d. Th.) II.

Zur Herstellung von II kann man auch in der gleichen Apparatur 23.2 g $OP(NH_2)_3$ ¹⁹⁾ in 70 ccm Tetrachloräthan suspendieren. Dazu gibt man auf einmal 155 g PCl_5 . Man vermischt durch kurzes kräftiges Schütteln und saugt dann sofort bei gelindem Unterdruck Luft durch das Reaktionsgemisch. Die Reaktion ist exotherm, das Lösungsmittel gerät ins Sieden. Nach etwa 2 Stdn. hat die Wärmeentwicklung soweit abgenommen, daß man durch äußere Wärmezufuhr auf 80–85° erwärmen muß; dabei verringert man den Druck soweit, daß das Lösungsmittel unter Rückfluß siedet. Nach etwa 8 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man läßt abkühlen und filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß ein ausgefallenes farbloses Produkt ab (etwa 4 g). Zu dem Filtrat destilliert man CCl_4 bis zur auftretenden Trübung, läßt 12 Stdn. stehen und filtriert dann das ausgefallene kristalline Produkt ab. Das Filtrat befreit man i. Vak.²⁰⁾ von Lösungsmittel und $OPCl_3$. Man fraktioniert i. Hochvak. unter Verwendung einer möglichst kleinen Destillationsapparatur. Ausb. 31 g (47% d. Th.) II.

Das bei der Reaktion ausfallende Produkt, das offenbar polymer ist, zeigt schwankende Analysenwerte. Gefunden wurde z. B. P 31.0 N 16.0 Cl 35.5. Bei einem anderen Ansatz wurde erhalten: P 24.1 N 23.2 Cl 41.8. Es kann die Verbindung V entstehen; aber es treten auch Polymere anderer Zusammensetzung auf.

Das nach Zugabe von CCl_4 ausgefallene Produkt ist ebenfalls nicht einheitlich. Die Analysenwerte schwanken von P 19.4 N 5.3 Cl 64.0 bis P 23.9 N 6.3 Cl 68.7. Die Produkte konnten nicht getrennt werden.

Trianilido-phosphornitrido-phosphoryl-dianilid (IV): Zu einer benzolischen Lösung von II gibt man unter Rühren tropfenweise überschüss. *Anilin*, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt. Zur Beendigung der Umsetzung kocht man etwa 1 Stde. unter Rückfluß. Dann schüttelt man das Reaktionsgemisch so lange mit verd. Salzsäure aus, bis die wäbr. Schicht deutlich sauer reagiert. Man filtriert über eine Fritte ab. Der Rückstand wird in Methanol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Aus Benzol Schmp. 228–229°. Ausb. 98% d. Th.

$P_2ON_6C_{30}H_{30}$ (552.6) Ber. P 11.23 N 15.21 C 65.21 H 5.47

Gef. P 10.9 N 14.9 C 64.5 H 6.0

Tetranatrium-imido-diphosphat: Man gibt II portionsweise unter Rühren zu 10–20-proz. Natronlauge, wobei zu beachten ist, daß die Lösung niemals sauer wird. Ist die Lösung getrübt, so filtriert man. Zum Filtrat setzt man Methanol, bis eine Trübung auftritt. Man läßt etwa 12 Stdn. stehen. Zur Vervollständigung der Fällung setzt man dann noch etwas Methanol zu und filtriert. Ausb. 95% d. Th. Das im Exsikkator getrocknete Salz kann durch Papierchromatographie²⁰⁾ und Analyse identifiziert werden.

¹⁸⁾ Zur Darstellung kann man am einfachsten Dichlorophosphorsäure (J. R. VAN WAZER und E. FLUCK, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6360 [1959]) mit verflüssigtem Ammoniak umsetzen.

¹⁹⁾ Zur Darstellung vgl. R. KLEMENT und O. KOCH, Chem. Ber. **87**, 333 [1954]; M. GOERING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. **89**, 1768 [1956].

²⁰⁾ Nach G. BIBERACHER, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 86 [1956].

$Cl_2P(N=PCl_3)_3$ (VIII): Man kann die bei der Darstellung von II beschriebene Apparatur verwenden, die Kapillare zum Luftdurchsaugen entfällt jedoch. Man hat noch peinlicher auf Feuchtigkeitsausschluß zu achten als bei der Synthese von II. Die Substanz darf nur mit trockenem Stickstoff (oder Luft) in Berührung kommen. Das Umfüllen der Substanz nimmt man daher am besten entweder in geschlossenen Apparaturen oder in einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Polyäthylensack vor.

22.2 g trockenes $SP(NH_2)_3$ ¹⁹⁾ wird in 800 ccm frisch über P_4O_{10} dest. Tetrachloräthan suspendiert. Man fügt 180 g PCl_5 zu und evakuiert dann auf 15 Torr. Unter kräftigem Rühren wird erhitzt, bis das Lösungsmittel siedet (etwa 45°). Man läßt 3 Stdn. unter Rückfluß kochen und steigert danach die Temperatur, indem man den Druck erhöht, bis das Lösungsmittel bei 70–75° siedet. Unter diesen Bedingungen wird wieder 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach belüftet man mit trockener Luft und läßt abkühlen. In einer geschlossenen Apparatur saugt man ab, wobei man das Filtrat in einem 2-l-Schliffkolben auffängt. Diesen Kolben schließt man an eine Destillationsapparatur an, aus der man in nicht zu rascher Tropfenfolge etwa 1 l CCl_4 in die Lösung destilliert. Aus der Lösung scheiden sich bei Raumtemperatur langsam quader- bis tafelförmige Kristalle aus, die man wieder in Tetrachloräthan löst und ein zweites Mal mit CCl_4 fällt. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird filtriert. Da die Substanz auch nach Trocknen i. Hochvak. immer noch Tetrachloräthan enthält, löst man sie in wenig über Natrium getrocknetem Tetrahydrofuran und läßt 12 Stdn. erschütterungsfrei stehen. Es scheiden sich farblose, große Kristalle ab, die man absaugt, wenn sie sich nicht mehr vermehren, und einige Stdn. bei Raumtemperatur i. Hochvak. trocknet. An Rohprodukt erhält man 80–90% d. Th. (bez. auf $SP(NH_2)_3$); an reinsten Kristallen erhält man nur 20–30% d. Th.

VIII ist schön kristallisiert und farblos, es ist äußerst schwer löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Dioxan, einigermaßen löslich in Tetrahydrofuran, Chloroform, Bromoform, Nitrobenzol, gut löslich in 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan. Beim Erwärmen auf etwa 170° beginnt die Substanz sich zu zersetzen. Erhitzt man sehr rasch, so kann man einen Schmp. bei 200–202° (i. Vak.) beobachten.

$P_4N_3Cl_{11}$ (555.9) Ber. P 22.30 N 7.56 Cl 70.14 Gef. P 22.4 N 7.56 Cl 70.0
Mol.-Gew. 547 (kryoskop. in Nitrobenzol)

Die Mol.-Gewichtsbestimmung gelingt nur in einer Apparatur, bei der vollständiger Ausschluß von Feuchtigkeit gewährleistet ist.
