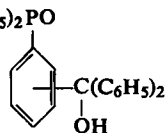


40 Min. zutropfen. Kurz darauf fügte man bei -50° 28 mMol *Benzophenon* hinzu, und nach 3 Tagen zersetzte man das Reaktionsgut nach Zusatz von Äther mit Wasser. Aus der Ätherphase fällt man mit Methyljodid unverändertes Triphenylphosphin (60%) als *Methyl-triphenyl-phosphoniumjodid* aus und engte die Mutterlauge stark ein. Dabei kristallisierten 3.8 mMol einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{31}H_{25}PO_2$ und dem Schmp. $179-181^{\circ}$ (aus Äthanol) aus.

$C_{31}H_{25}PO_2$ (460.5) Ber. C 80.85 H 5.48 P 6.72 Gef. C 81.08 H 5.45 P 6.57

Nach seinen Eigenschaften und nach dem IR-Spektrum könnte es sich um *Diphenyl-[hydroxy-benzhydryl-phenyl]-phosphinoxid* handeln.

Nach Zusatz von Petroläther isolierte man ferner 0.93 g *unreines Triphenylphosphinoxid*. Die zugehörige Mutterlauge wurde über Aluminiumoxyd (neutral) chromatographiert, und mit Petroläther wurden 1.88 g eines farblosen Öles eluiert. Es erstarrte bei Raumtemperatur bereits größtenteils und lieferte nach Umkristallisation aus wenig eisgekühltem Äthanol β,β -*Diphenyl-vinylchlorid*²⁷⁾ vom Schmp. $41-42^{\circ}$ (Mischprobe); Reinausb. 20%.



Durch Eluieren der Säule mit Benzol und Chloroform wurden anschließend 2.5 g *Benzophenon* (49%) zurückgewonnen. Aus dem bei der Hydrolyse sich abscheidenden Harz ließen sich nach dem Aufnehmen in Äthanol, Kochen mit Aktivkohle und nach dem fraktionierten Kristallisieren noch 0.17 g der Substanz $C_{31}H_{25}PO_2$ (insgesamt 12%) sowie 0.61 g *Triphenylphosphinoxid* (Gesamtausb. 20%) isolieren.

²⁷⁾ W. P. BUTTENBERG, Liebigs Ann. Chem. **279**, 325 [1894].

MARGOT BECKE-GOEHRING, ARNO DEBO, EKKEHARD FLUCK und WALTER GOETZE

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, XI¹⁾

Zur Kenntnis des Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorids und der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstoff- tetroxyd

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

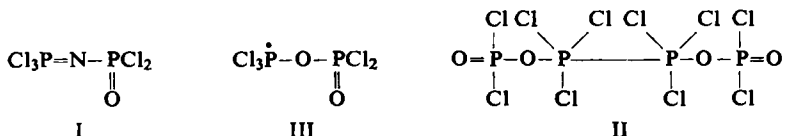
(Eingegangen am 3. Februar 1961)

Die Verbindung $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, die aus Phosphorsäureamiden und PCl_5 sowie aus Hydroxylammoniumsalzen und PCl_5 sowie PCl_3 erhalten werden kann, entsteht bei der Reaktion zwischen PCl_3 und N_2O_4 . Die in der Literatur als Tetraphosphoryldekachlorid, $P_4O_4Cl_{10}$, bezeichnete Substanz ist in Wirklichkeit die Verbindung P_2NOCl_5 .

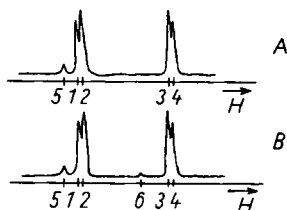
In einer früheren Mitteilung¹⁾ konnten wir die Herstellung der Verbindung I aus den Amidn der Phosphorsäure und PCl_5 beschreiben. Das gleiche Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorid entsteht bei der Umsetzung zwischen Hydroxylammoni-

¹⁾ X. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING, TH. MANN und H.-D. EULER, Chem. Ber. **94**, 193 [1961].

umsalzen und $\text{PCl}_5^{2)}$, wobei das PCl_5 teilweise durch PCl_3 ersetzt werden kann. Im Rahmen von Arbeiten über die kernmagnetischen Resonanzspektren zweikerniger Phosphorverbindungen untersuchte der eine von uns (E. F.)³⁾ das Spektrum von I. Beim Vergleich des kernmagnetischen Resonanzspektrums von I mit dem anderer Cl-haltiger Phosphorverbindungen fiel auf, daß das Spektrum von I sehr weitgehend dem der Verbindung glich, die eines der Hauptprodukte der Umsetzung zwischen PCl_3 und $\text{N}_2\text{O}_4^{4)}$ ist, und die als $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ bezeichnet worden ist. Für diesen Stoff schien aus molekülspektroskopischen Untersuchungen die Formel II gesichert zu sein⁵⁾.



Mit dem kernmagnetischen Resonanzspektrum (vgl. Abbild. 1) war Formel II nicht zu vereinbaren. Aus diesem Spektrum war vielmehr zu entnehmen, daß in der Substanz wie in I³⁾ zwei P-Atome enthalten sind, die die Koordinationszahl 4 besitzen und chemisch nicht gleichwertig sind. Die Größe der Kopplungskonstante (15.4 Hz) zeigte, daß die P-Atome über ein drittes Atom (N oder O) miteinander verbunden sind. Will man eine Bruttozusammensetzung $\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ mit diesen Forderungen in Einklang bringen, so käme für die Verbindung höchstens Formel III in Frage. III aber wäre ein Radikal; doch die Verbindung ist tatsächlich diamagnetisch.



Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2^{6)}$ [A hergestellt wie bei ¹⁾ und ²⁾, B hergestellt wie bei ⁴⁾ angegeben]

Bei dieser Sachlage schien ein Zweifel auch an der Bruttozusammensetzung des sog. Tetraphosphoryldekachlorids angebracht. Die Elementaranalyse zeigte, daß die Substanz Stickstoff enthält. Sowohl die analytischen Daten wie auch das physikalische Verhalten zeigen, daß diese Substanz tatsächlich identisch mit Trichlor-phosphor-nitrido-phosphoryl-dichlorid ist (vgl. Tabelle).

Die qualitativen Reaktionen, die R. KLEMENT und K. H. WOLF⁴⁾ als charakteristisch für „ $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ “ angeben, werden sämtlich von I gegeben. Bei der Hydrolyse der Verbindung bildet sich Phosphat und Amidophosphat neben Cl^\ominus bzw. Imidodiphosphat neben Cl^\ominus .

²⁾ E. J. KAHLER, Amer. Pat. 2925320 [1960].

³⁾ E. FLUCK, Chem. Ber. 94, 1388 [1961], nachstehend.

⁴⁾ R. KLEMENT, O. KOCH und K. H. WOLF, Naturwissenschaften 41, 139 [1954]; R. KLEMENT und K. H. WOLF, Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 [1955].

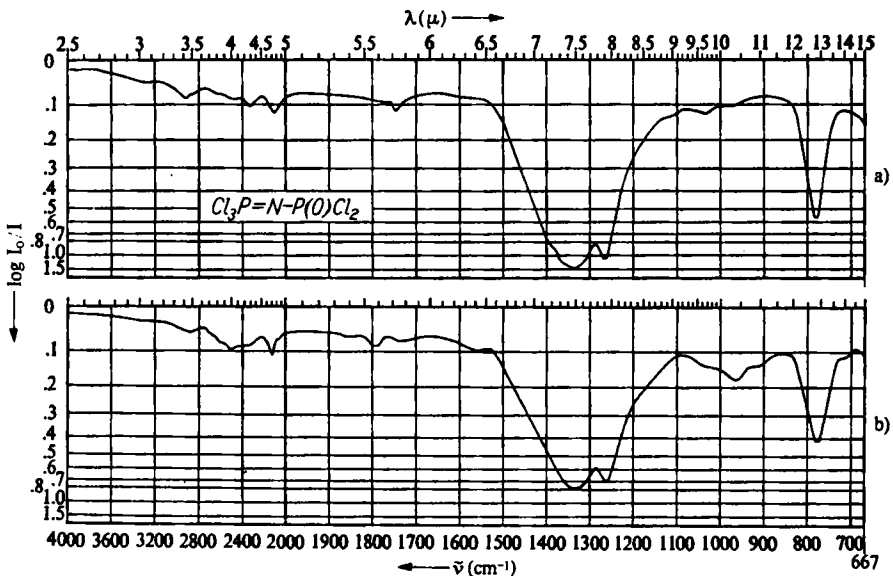
⁵⁾ R. KLEMENT und E. ROTHER, Naturwissenschaften 45, 489 [1958]; M. BAUDLER, Angew. Chem. 70, 376 [1958]; M. BAUDLER, R. KLEMENT und E. ROTHER, Chem. Ber. 93, 149 [1960].

⁶⁾ Es handelt sich um ein Spektrum einer AB-Verbindung³⁾; ein Spektrum vom ABBA-Typ⁵⁾ hätte eine kompliziertere Struktur.

Eigenschaften von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$

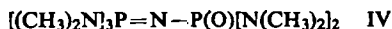
	hergestellt nach l. c. ¹⁾ oder l. c. ²⁾			hergestellt nach dem Verfahren für „ $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ “ ⁴⁾		
Analyse	Gef. ¹⁾ P 23.0 Gef. ⁷⁾ 23.5	N 5.3 5.1	Cl 65.9 65.3	Gef. ⁷⁾ P 23.9 Gef. ⁴⁾ 22.8	N 5.2	Cl 65.4 65.6
Mol.-Gew.	270 (kryoskop. Benzol) ¹⁾ 268 (kryoskop. Nitrobenzol)			268 (kryoskop. Benzol) 269 (kryoskop. Nitrobenzol)		
Schmp.	35.7°			35.5°		
n_D	n_D^{25} 1.5305 n_D^{38} 1.5260 ²⁾			n_D^{25} 1.5313 n_D^{38} 1.5256		
Sdp. ₁	102°			105°		
Misch-Schmp.	35.4°					

Die Infrarotspektren der nach²⁾ und der aus N_2O_4 und PCl_3 dargestellten Verbindung sind in Abbild. 2 angegeben. Das aus N_2O_4 und PCl_3 hergestellte Produkt ist trotz mehrfacher Destillation mit einer Spur von $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ verunreinigt. Abgesehen von einer dadurch verursachten angedeuteten Bande sind die Spektren identisch. Die Schlüsse, die M. BAUDLER⁵⁾ aus den Molekülspektren gezogen hat, bedürfen der Korrektur.



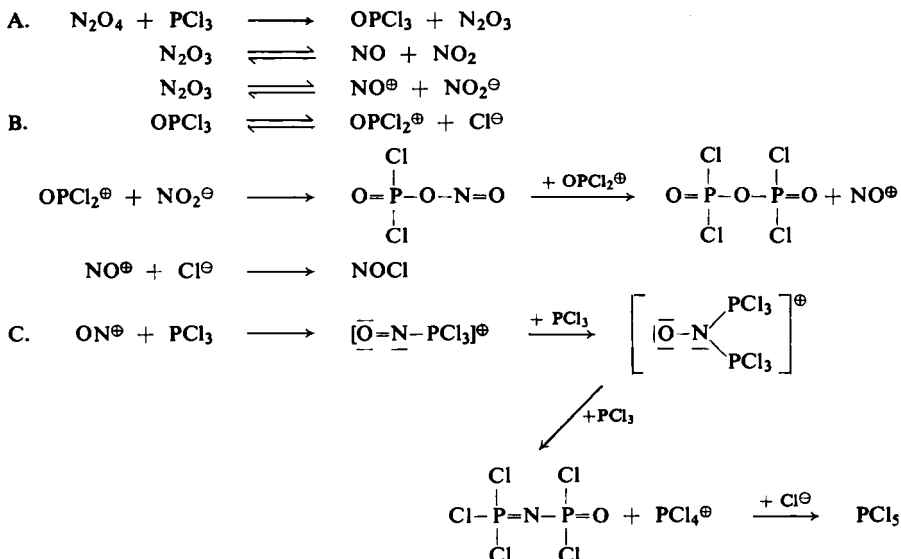
Abbild. 2. Infrarotspektren von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [a hergestellt wie bei ¹⁾ und ²⁾ angegeben; b hergestellt, wie für $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ beschrieben⁴⁾

Aus I läßt sich durch Umsetzen mit Dimethylamin Tris-dimethylamido-phosphor-nitrido-phosphoryl-bis-dimethylamid (IV) herstellen. Die Substanzen, die man mit einem nach¹⁾ oder ²⁾ hergestellten Chlorid als Ausgangsmaterial erhält, sind mit denen identisch, die aus einem nach⁴⁾ gewonnenen Chlorid entstehen.



7) Mittelwerte aus 4 Bestimmungen.

Die Bildung von I aus N_2O_4 und PCl_3 läßt sich gut verstehen. Sie läßt sich auf ähnliche Reaktionen zurückführen, wie sie beim Bleikammerverfahren eine Rolle spielen⁸⁾, nur ist hier anstelle des Schwefels der Oxydationszahl +4, Phosphor der Oxydationszahl +3 in die Reaktionen einzusetzen. Wir schlagen für die Umsetzungen folgendes Schema vor, ohne daß dadurch ein vollständiges Bild von dem Mechanismus der sich abspielenden Reaktionen gegeben werden soll. Das Auftreten von N_2O_3 kann im Laufe der Umsetzung beobachtet werden. Die Reaktionsprodukte $OPCl_3$, $P_2O_3Cl_4$, P_2NOCl_5 , PCl_5 , NO , $NOCl$ sind mit Sicherheit gefunden worden. Eine von R. KLEMENT und K. H. WOLF⁴⁾ beobachtete weitere Phosphorverbindung bedarf noch der Untersuchung.



Dem UNIVERSITY CHEMICAL LABORATORY, CAMBRIDGE (England), haben wir sehr dafür zu danken, daß wir die kernmagnetischen Resonanzspektren mit seinem Gerät aufnehmen konnten.

Herrn Prof. Dr. R. JUZA (Universität Kiel) danken wir für die Messung der magnetischen Suszeptibilität von P_2NOCl_5 .

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trichlor-phosphornitrido-phosphoryl-dichlorid: Man kann die Substanz in folgender Weise aus PCl_3 und N_2O_4 erhalten.

In einem mit Tropftrichter, Rührer und P_4O_{10} -Trockenrohr versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 500 g PCl_3 in 500 g trockenem CCl_4 auf 10° abgekühlt. Unter Kühlung mit Eiswasser läßt man 100 g flüssiges N_2O_4 langsam zutropfen. Dabei rührt man kräftig. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. ist die Reaktion beendet. Man destilliert im Wasserstrahlvakuum bei $40-50^\circ$ das entstandene $OPCl_3$ und $NOCl$ ab; der Rückstand wird bei 1 Torr rektifiziert. Ausb. 65 g noch

⁸⁾ F. SEEL und H. MEIER, Z. anorg. allg. Chem. 274, 190 [1953].

unreines P_2NOCl_5 (Sdp.₁ 105–110°). Zur Reinigung muß man mehrmals über eine Kolonne i. Vak. destillieren (Sdp._{0,3} 90°).

Man kann ebensogut ohne Lösungsmittel arbeiten, wie es von KLEMENT und WOLF beschrieben ist⁴⁾. Die Ausbeute ist dann etwas kleiner. Die Eigenschaften des Stoffes sind die gleichen.

Der Schmelzpunkt wurde im Röhrchen unter dem Heizmikroskop zu 37° bestimmt. Bringt man die Substanz in ein mit Schlifflthermometer versehenes Kölbchen und kühlt an einer Stelle stark ab, so beginnt die Substanz zu kristallisieren und dabei wird eine beträchtliche Kristallisationswärme frei. Die Gleichgewichtstemperatur, bei der Flüssigkeit und Kristalle nebeneinander beständig sind, die sich bei dieser Methode einstellt, wurde zu 35.5° bestimmt. n_D^{25} 1.5313; n_D^{36} 1.5256 (sofort nach Aufbringen der Substanz gemessen).

Das Infrarotspektrum der Substanz, das in Abbild. 2 dargestellt ist, zeigt eine kleine Bande bei 965/cm. Diese Bande ist sehr wahrscheinlich auf eine Spur $Cl_2P(O)-O-P(O)Cl_2$ zurückzuführen. $P_2O_3Cl_4$ entsteht aus N_2O_4 und PCl_3 neben P_2NOCl_5 und ist nur schwer durch wiederholtes Fraktionieren abzutrennen.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum (Abbild. 1) zeigt in den Banden 1, 2 sowie 3, 4 die gleichen chemischen Verschiebungen wie bei einem nach¹⁾ hergestellten P_2NOCl_5 ³⁾. Außerdem ist noch eine sehr kleine Bande 6 zu beobachten, deren chemische Verschiebung gegenüber 85-proz. Orthophosphorsäure ($+9.7 \pm 0.5$) $\cdot 10^{-6}$ beträgt. Dies ist ebenfalls auf die Anwesenheit von wenig $P_2O_3Cl_4$ zurückzuführen (vgl. das Spektrum dieser Substanz³⁾).

Die Molsuszeptibilität wurde zu $-115.7 \cdot 10^{-6}$ bestimmt.

Die Analyse und das Molekulargewicht sind in der Tabelle wiedergegeben.

Tris-dimethylamido-phosphornitrido-phosphoryl-bis-dimethylamid

a) In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter und Einleitungsrohr versehen ist, kondensiert man etwa 100 ccm trockenes Dimethylamin. Man verdünnt mit 100 ccm vorgekühltem, trockenem Äther. Unter Rühren und Kühlen läßt man innerhalb von 20 Min. 27 g (0.1 Mol) P_2NOCl_5 (Sdp._{0,3} 92°; hergestellt nach KAHLER²⁾), verdünnt mit 50 ccm Äther, zutropfen. Man rührt noch 30 Min. und bringt dann langsam auf Raumtemperatur. Man läßt einige Stdn. stehen. Dann saugt man vom ausgeschiedenen Dimethylammoniumchlorid ab (etwa 39 g), wäscht mit Äther nach und befreit das Filtrat im Wasserstrahlvak. vom Äther. Es bleiben 33.7 g eines farblosen Öles zurück. Nach Rektifizieren bei 2.2 Torr erhält man 19.8 g eines farblosen Öles. Ausb. 63% d. Th.; Sdp._{2,2} 152°; n_D^{25} 1.4835; Schmp. $\sim 26^\circ$. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, trocken aufbewahrt aber haltbar. Sie ist leicht löslich in Äther, Benzol, Nitrobenzol, Chloroform.

$C_{10}H_{30}N_6OP_2$ (312.3) Ber. C 38.4 H 9.6 N 26.9 P 19.9

Gef. C 38.4 H 9.7 N 26.2 P 20.0 Mol.-Gew. 319 (kryoskop. in

Nitrobenzol)

b) 18 g P_2NOCl_5 [Sdp._{0,4} 94°; hergestellt aus PCl_3 und N_2O_4 ⁴⁾] werden mit 75 ccm Äther verdünnt und bei -5° bis 0° innerhalb von 30 Min. unter Rühren einer Lösung von etwa 100 ccm Dimethylamin in 100 ccm Petroläther tropfenweise zugefügt. Man rührt noch 20 Min. weiter und läßt dann bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Vom ausgeschiedenen Dimethylammoniumchlorid (etwa 19 g) wird abgesaugt. Man wäscht den Niederschlag mit Äther und befreit die Filtrate i. Vak. vom Lösungsmittel. Das zurückbleibende Öl wird bei 1.4 Torr rektifiziert. Sdp._{1,4} 143°; n_D^{25} 1.4830. Durch Abschrecken auf -80° läßt sich die Substanz zur Kristallisation bringen; sie schmilzt dann bei etwa 26° (ebenso verhält sich das nach a) hergestellte Produkt).

$C_{10}H_{30}N_6OP_2$ (312.3) Ber. C 38.4 H 9.6 N 26.9 P 19.9

Gef. C 38.8 H 9.2 N 26.8 P 20.0