

Umsetzung von $H_2Ni_2(CO)_6 \cdot 4NH_3$ mit Triphenylphosphin

Bei der Umsetzung einer Lösung von $H_2Ni_2(CO)_6$ in flüssigem Ammoniak und einer solchen von Triphenylphosphin in Petroläther bei 20° im Einschlußrohr bilden sich nach einem Tag farblose Kristallblättchen von $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$, deren Menge rasch zunimmt. Die Umsetzung ist jedoch auch nach wochenlangen Reaktionszeiten nicht vollständig. Überraschenderweise läßt sich hierbei die Bildung von H_2 und CO nicht nachweisen. Das gebildete $Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ wird aus Benzol umkristallisiert und der Zers.-P. zu 207–209° bestimmt. Dies zeigt, ebenso wie die nachfolgende Analyse, daß es sich nur um die reine Dicarbonyl-diphosphin-Verbindung handeln kann.

$Ni(CO)_2[(C_6H_5)_3P]_2$ (639.3) Ber. Ni 9.18 C 71.33 H 4.69 Gef. Ni 9.19 C 71.59 H 4.72

HEINRICH NÖTH und HANS-JOACHIM VETTER

Dialkylamino-phosphane, I

Darstellung und Eigenschaften von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 12. Januar 1961)

*Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg, unserem hochverehrten Lehrer, zu seinem
60. Geburtstag in Dankbarkeit zugeeignet*

Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan, $P_2(NMe_2)_4$, und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan, $P_3(NMe_2)_5$ (Me = CH_3), erhält man bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan, $(Me_2N)_2PCl$, mit Natrium. Die Reaktionen des Tetrakis(dimethylamino)-diphosphans mit O_2 , S_8 , $(BH_3)_2$, Br_2 , CS_2 , CH_3J , HCl und PCl_3 werden beschrieben.

Die bisher bekannten anorganischen Derivate des Diphosphans¹⁾, P_2H_4 , sind Tetrachlor-diphosphan, P_2Cl_4 ²⁾, und Tetrajod-diphosphan, P_2J_4 ³⁾. Hingegen kennt man eine größere Zahl organischer Diphosphanderivate⁴⁾, deren aliphatische Vertreter erst in den letzten Jahren dargestellt wurden^{5–9)}.

¹⁾ Wir betrachten und bezeichnen Verbindungen der Zusammensetzung PX_3 als Derivate des Phosphans, Verbindungen P_2X_4 als Derivate des Diphosphans, etc.

²⁾ A. BESSON und L. FOURNIER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **150**, 102 [1910]; A. FINCH, Canad. J. Chem. **37**, 1793 [1959].

³⁾ M. BAUDLER, Z. Naturforsch. **13b**, 266 [1958].

⁴⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1509 [1888]; W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Chem. Ber. **92**, 2871 [1959].

⁵⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **71**, 162 [1959].

⁶⁾ K. ISSLEIB und W. SEIDEL, Chem. Ber. **92**, 2681 [1959].

⁷⁾ A. B. BURG, J. inorg. nucl. Chem. **11**, 253 [1959].

⁸⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. **15b**, 327 [1960].

⁹⁾ F. W. BENNET, H. J. EMELÉUS und R. N. HASZELDINE, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1565.

Das Triphosphan, $P_3H_5^{10)}$, wurde spektroskopisch als Zerfallsprodukt des Diphosphans nachgewiesen; seine Isolierung steht bisher noch aus. Die Verbindungen $(CF_3)_2HP-P(CF_3)-PH(CF_3)^{11)}$, $PhHP-PPh-PPh$ und $Ph_2P-PPh-PPh_2^{12)}$ ($Ph = C_6H_5$) sind die einzigen bekannten Triphosphanderivate.

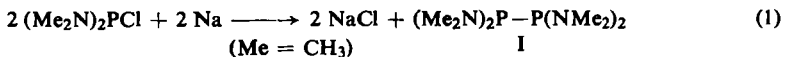
Da systematische Untersuchungen über anorganische Derivate der Di-, Tri- und Polyphosphane fehlen, versuchten wir, Diphosphane mit reaktionsfähigen Liganden darzustellen, um, von diesen ausgehend, neue Derivate des Diphosphans zu synthetisieren. Für diese Untersuchungen schien die Dimethylaminogruppe, wie vorbereitende Studien an Tris(dimethylamino)-phosphan, $P(NMe_2)_3$, zeigten, ein geeigneter Ligand zu sein.

DARSTELLUNG

Die Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan, $(Me_2N)_2PCl$, erwies sich als geeignete Methode zur Darstellung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan (I). Die ebenfalls in Betracht gezogene Dimethylaminolyse von P_2J_4 führte zu schwarzen bis braunschwarzen Produkten. Die gesuchte Verbindung I ließ sich dabei nicht isolieren¹³⁾.

Bis(dimethylamino)-chlor- und -brom-phosphan wurden mit Li, Na und K reduziert. Lithium reagiert sehr langsam, Natrium befriedigend und Kalium sehr heftig. Da letzteres sehr viele Nebenprodukte liefert, ist es zur Reduktion ungeeignet¹⁴⁾.

Entsprechend Gl. (1):



I erhält man in ca. 25-proz. Ausbeute. Bei der Reduktion nach (1) entstehen außerdem Pentakis(dimethylamino)-triphosphan, $P_3(NMe_2)_5$ (II), Tris(dimethylamino)-phosphan, $P(NMe_2)_3$, und Dimethylamino-polyphosphane, $P_x(NMe_2)_y$, deren Bildung auf S. 1510 diskutiert wird. Damit sind drei definierte Glieder der homologen Reihe der Dimethylamino-phosphane $P^n(NMe_2)_{n+2}$ bekannt.

EIGENSCHAFTEN

I kristallisiert in farblosen Nadeln, die sich schon bei Raumtemperatur langsam unter Gelbfärbung zersetzen. Auch das gelbgrüne II ist thermisch wenig stabil. Schmelzpunkte und Siedepunkte dieser Verbindungen sind zusammen mit denen des P_2H_4 , P_2Cl_4 und P_2J_4 in Tabelle 1 aufgeführt.

Tab. 1. Schmelz- und Siedepunkte einiger Diphosphane sowie des Triphosphans II

	P_2H_4	P_2Cl_4	P_2J_4	$P_2(NMe_2)_4$	$P_3(NMe_2)_5$
Schmp. °C	-99	-35	124.5	48	18-20
Sdp. °C	51.7	Zers. bei 0	—	50/0.01	85-90/0.01

¹⁰⁾ M. BAUDLER und L. SCHMIDT, *Naturwissenschaften* **46**, 578 [1959].

¹¹⁾ W. MAHLER und A. B. BURG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6161 [1958].

¹²⁾ E. WIBERG und L. VAN GHEMEN, unveröffentlicht.

¹³⁾ Diese Reaktion werden wir noch näher untersuchen.

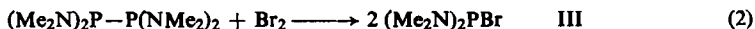
¹⁴⁾ Nach L. HORNER, P. BECK und H. HOFFMANN, *Chem. Ber.* **92**, 2088 [1959], reduzieren die Alkalimetalle nicht nur die P-Halogen-, sondern auch die P-O- und P-N-Bindung.

Im Gegensatz zu den Tetraorganyl-diphosphanen sind die anorganischen Derivate des Diphosphans thermisch wenig stabil. Die Beständigkeit nimmt in der Reihe $P_2Cl_4 < P_2(NMe_2)_4 < P_2J_4 \approx P_2H_4$ zu, wobei jedoch die Stellung des P_2J_4 noch nicht genügend gesichert ist. Als Faustregel scheint zu gelten, daß die Stabilität der Derivate des Diphosphans und wahrscheinlich auch des Triphosphans mit steigender Elektronegativität des Liganden abnimmt.

STRUKTURBEWEIS

Obleich die Struktur für I und II durch die Darstellungsmethode, die analytische Zusammensetzung und das Molekulargewicht gegeben ist, sicherten wir sie noch durch Abbau mit Brom. Dieser Abbau lieferte insbesondere für II einen eindeutigen Beweis für eine aus drei Phosphoratomen bestehende Kette.

Setzt man I mit der äquivalenten Menge Brom nach

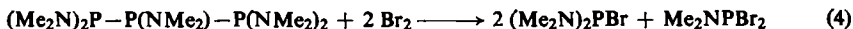


um, so wird nur ein Teil von I gespalten, weil III den Rest des Broms unter Bildung von IV nach

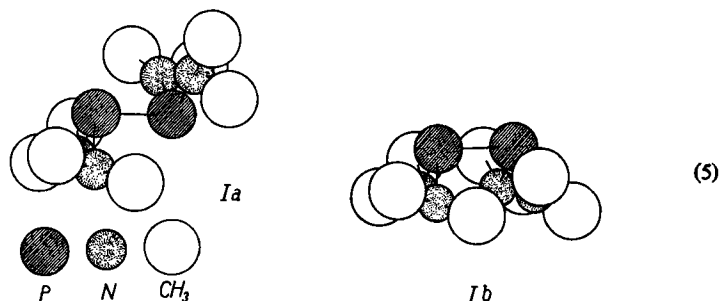


abfängt. Dieses reagiert mit I nur sehr langsam weiter. Deshalb setzten wir von vorneherein soviel Brom zu, daß die Hälfte des nach (2) entstehenden III in IV überging. In guter Übereinstimmung mit den Gln. (2) und (3) erhielten wir äquimolare Mengen III und IV.

Pentakis(dimethylamino)-triphosphan sollte durch Brom nach



abgebaut werden. Wegen der sehr nahe beieinander liegenden Siedepunkte der entstehenden Dimethylamino-brom-phosphane gelang die Trennung in die reinen Komponenten nur unvollständig. Daneben bildete sich auch noch IV.



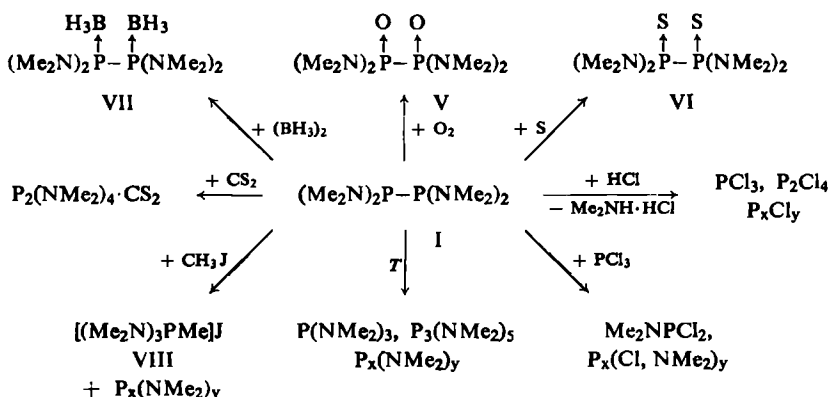
Die IR-Spektren von I und II sind erwartungsgemäß dem des Tris(dimethylamino)-phosphans im NaCl-Bereich sehr ähnlich. Ihre Auswertung stellen wir zurück, bis wir auch Raman-Aufnahmen zur Verfügung haben. Wir nehmen jedoch an, daß I im

wesentlichen in der *trans*-Konstellation (Ia) vorliegt, da die Rotation um die P—P-Achse durch die sperrigen Dimethylaminoreste stark behindert wird. Die *trans*-Konstellation dürfte auch energetisch günstiger als die *cis*-Konstellation (Ib) sein.

REAKTIONEN DES TETRAKIS(DIMETHYLAMINO)-DIPHOSPHANS

In I besitzt jedes Phosphor- und jedes Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar, weshalb I insbesondere mit elektrophilen Agenzien reagiert. Durch den induktiven und eventuell auch mesomeren Effekt der Dimethylaminogruppen werden die Phosphoratome stark basisch. Hinzu kommt die beim Übergang des dreibindigen in den vierbindigen Phosphor auftretende Mesomerieenergie durch Betätigung von d_{π} - p_{π} -Bindungen, weshalb elektrophile Agenzien bevorzugt am Phosphoratom angreifen.

Die von uns untersuchten Reaktionen zeigt folgende Übersicht:



ADDITIONSREAKTIONEN

I ist sehr sauerstoffempfindlich und entzündet sich, wie auch II, in Luft. Die kontrollierte Oxydation von I durch Luftsauerstoff führt zu V, dem Diphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid). In gleicher Weise reagiert I mit Schwefel zum Dithiodiphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid) (VI). Diese Verbindungen sind thermisch und hydrolytisch wesentlich stabiler als I.

Diboran setzt sich mit I im Molverhältnis 1 : 1 um. Die den Sauerstoff- und Schwefelatomen isoelektronischen BH_3 -Moleküle lagern sich an die Phosphoratome zu VII an. In Übereinstimmung damit liegt die B—H-Valenzschwingung bei 2442/cm, während sie bei den *N*-Trialkyl-borazanen $\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{BH}_3$, die man zum Vergleich heranziehen kann, zwischen 2300 und 2360/cm zu finden ist. Auch die beträchtliche Hydrolysebeständigkeit von VII steht mit dessen Struktur in Einklang. Erwartungsgemäß ist VII thermisch wenig stabil. Es zersetzt sich bereits ab 130°, da die P—P- und die P—N-Bindung durch die BH_3 -Gruppe gespalten werden kann^{7,8,15)}.

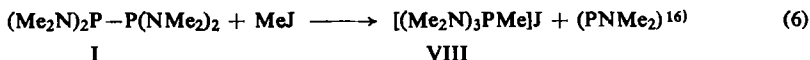
Die gegenüber I erhöhte Beständigkeit der Verbindungen V—VII führen wir auf die erwähnte Mesomeriestabilisierung zurück.

¹⁵⁾ A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **82**, 2145 [1960].

An I lagert sich nur 1 Mol CS₂ zu einer tiefbraunroten, öligen, stabilen Verbindung an. Farbe und Beschaffenheit erinnern an die CS₂-Addukte der Organo-diphosphane⁶⁾.

DISPROPORTIONIERUNGSREAKTIONEN

Die Reaktion von I mit Diboran zeigt, daß die Phosphoratome stärker basisch als die Stickstoffatome sind. Bei der Einwirkung von Methyljodid auf I sollte man deshalb ein Diphosphoniumsalz erwarten. Wir erhielten jedoch das Tris(dimethylamino)-methyl-phosphoniumjodid (VIII), entsprechend der Reaktion:



Durch Methyljodid wird I also völlig disproportioniert. Nun zersetzt sich I bereits bei Raumtemperatur langsam, wobei nach



Tris(dimethylamino)-phosphan und Dimethylamino-polyphosphane entstehen. Man könnte nun annehmen, daß das Methyljodid lediglich das durch die Disproportionierung von I nach (7) gebildete Tris(dimethylamino)-phosphan als Phosphoniumsalz VIII abfängt. Dies kann jedoch nicht der Fall sein, denn die Reaktion (7) ist keine Gleichgewichtsreaktion, die sich durch Abfangen von P(NMe₂)₃ nach rechts verschieben läßt. Außerdem findet Reaktion (6) bereits bei -70° statt, einer Temperatur, bei der I beständig ist. Also muß Methyljodid in die Disproportionierung nach (7) chemisch eingreifen.

Im Prinzip analog wie Methyljodid wirkt auch Chlorwasserstoff auf I ein. Bei -90° gelingt es, ein Diphosphoniumsalz nachzuweisen:



Dieses Salz zersetzt sich bereits oberhalb von -80°. Eine Entscheidung, ob es ein Diphosphonium(1+)-hydrogendichlorid oder ein Diphosphonium(2+)-chlorid ist, kann nicht getroffen werden.

Oberhalb von -80° setzt sich I mit 8 Moll. Chlorwasserstoff um. Die hierbei zu beobachtende Hauptreaktion verläuft nach



Man kann annehmen, daß I durch HCl im Sinne von (7) disproportioniert wird und daß anschließend die P-N-Bindungen unter der Einwirkung überschüssiger HCl in P-Cl-Bindungen übergeführt werden. Zweifelsohne überlagert sich diesen Reaktionen aber auch die direkte Halogenierung von I unter Erhalt der P-P-Bindung, da bei der lösungsmittelfreien Umsetzung stets eine kleine Menge eines Produktes entsteht, dessen Eigenschaften denen des P₂Cl₄ entsprechen. Da sich das Polymerprodukt (PCl)¹⁶⁾ von gebildetem Dimethylammoniumchlorid nicht abtrennen ließ, sind Aussagen über die Natur dieses Körpers nicht möglich. Unsere Erwartungen, in

¹⁶⁾ Die Formeln (PX) (X = Cl, NMe₂) repräsentieren keine stöchiometrischen Verbindungen, sondern stehen für die Summe aller Polymerprodukte P_xX_y.

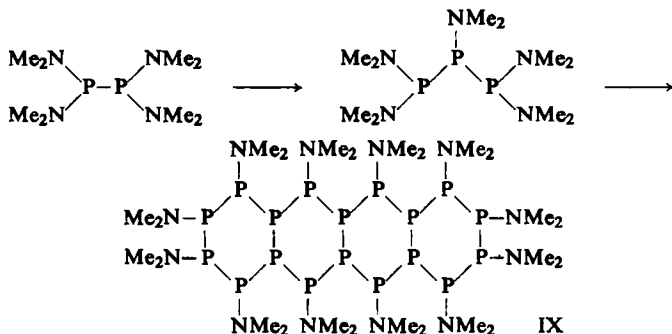
der beschriebenen Reaktion eine neue Darstellungsmethode für P_2Cl_4 zu finden, erfüllten sich nicht, da wiederum die Disproportionierung von I die vorherrschende Reaktion ist.

Ganz allgemein wird die Disproportionierung von Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan durch Lewis-Säuren beschleunigt. So wird I durch BCl_3 disproportioniert, jedoch ist die Gesamtreaktion so unübersichtlich, daß wir sie hier nicht näher beschreiben. Aber auch die wesentlich schwächeren Lewis-Säuren PCl_3 oder $(Me_2N)_2PCl$ fördern die Zersetzung von I und II. Der Reaktion (7) überlagern sich Ligandenaustauschreaktionen, so daß bei der Umsetzung mit PCl_3 ein chlorhaltiges Polymerprodukt neben Dimethylamino-dichlor-phosphan isoliert wird. P_2Cl_4 ließ sich nicht nachweisen.

Setzt man zur Disproportionierung von I Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan ein, so beobachtet man nur Reaktion (7), da eine Ligandenaustauschreaktion nun nicht mehr in Erscheinung tritt.

Die relativ geringen Ausbeuten an I bei der Reduktion von Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan durch Natrium finden auf Grund dieser Ausführungen ihre einfache Erklärung. Mit fortschreitender Umsetzung reichert sich I an, das unter dem Einfluß von $(Me_2N)_2PCl$ disproportioniert. Über die Stufe des Pentakis(dimethylamino)-triphosphans bilden sich die Dimethylamino-polyphosphane. Man hat deshalb bei der Reduktion dafür Sorge zu tragen, daß die Reaktionszeit kurz ist, was durch große Metalloberflächen und kleine Reduktionsansätze erreicht wird. Von entscheidender Bedeutung ist, daß die ausreduzierte Lösung halogenfrei ist, da sonst bei der Destillationstemperatur I unter dem Einfluß von Spuren $(Me_2N)_2PCl$ völlig nach (7) zersetzt wird.

Während sich I gegenüber Sauerstoff, Schwefel, Diboran und Brom ebenso wie ein Tetraorganyl-diphosphan verhält, findet sich keine Parallele für die durch die Einwirkung von Lewis-Säuren auf I hervorgerufene Disproportionierung. Der bei Raumtemperatur einsetzende, langsame Zerfall von I nach (7) und die wesentlich rascher verlaufende Zersetzung von P_2Cl_4 weisen auf eine schwache P—P-Bindung hin. Die Selbstzersetzung von I liefert $P(NMe_2)_3$, $P_3(NMe_2)_5$ und Dimethylamino-polyphos-

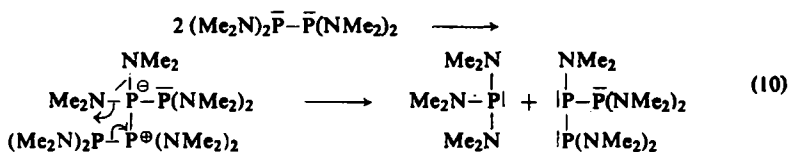


phane, also dieselben Produkte, die man bei der Darstellung von I erhält. Aus dem polymeren Reaktionsprodukt läßt sich eine in Benzol lösliche, mit Petroläther fällbare Fraktion der Zusammensetzung $P_{18}(NMe_2)_{12}$ isolieren, während es uns nicht gelang,

ein cyclisches Phosphan, wie $P_4(NMe_2)_4$ oder $P_5(NMe_2)_5$, nachzuweisen. Solche cyclischen Phosphane wurden z. B. bei der Disproportionierung von Tetrakis(trifluormethyl)-diphosphan¹¹⁾ gefunden. Wir nehmen an, daß sich bei der Zersetzung von I zunächst kettenförmig gebaute Phosphane bilden, die in vernetzte Strukturen übergehen.

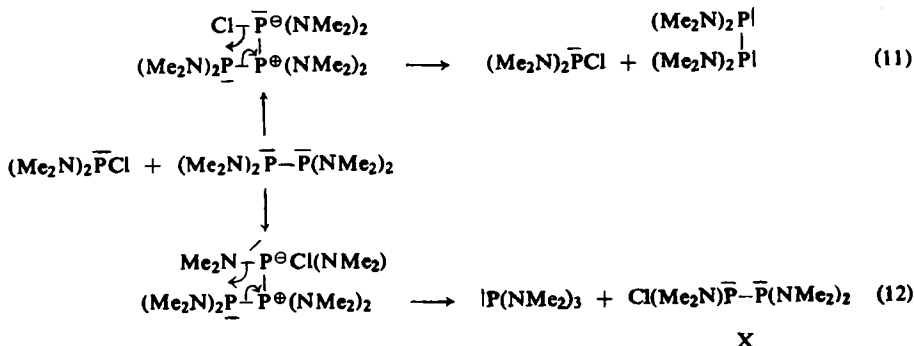
Die Verbindung $P_{18}(NMe_2)_{12}$ besitzt vielleicht Struktur IX.

Um die Bildung des Triphosphans II und die anderer, nicht isolierter, kettenförmiger Produkte erklären zu können, nehmen wir an, daß zwei Moleküle I miteinander unter P-P-Verknüpfung in Reaktion treten:



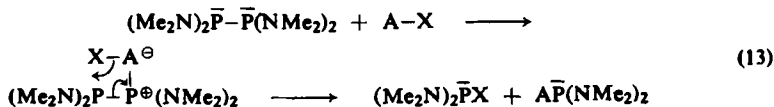
In gleicher Weise führt dann die weitere Reaktion unter laufender Abspaltung von $P(NMe_2)_3$ zu Dimethylamino-polyphosphanen.

Die raschere Disproportionierung von I in Gegenwart von Bis(dimethylamino)-chlorphosphan dürfte in der größeren Elektrophilität dieser Verbindung in Vergleich zu der von I liegen. Man kann deshalb erwarten, daß I mit dieser Verbindung rascher als mit sich selbst reagiert:



Neben einer nach außen statischen Reaktion (11) wird nach (12) Tris(dimethylamino)-phosphan abgespalten. Gebildetes X reagiert dann in gleicher Weise wie $(Me_2N)_2P\bar{P}Cl$ mit I weiter.

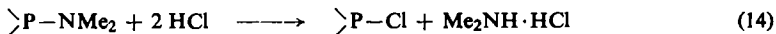
Bezeichnet man die Verbindungen $P_2(NMe_2)_4$, $(Me_2N)_2P\bar{P}Cl$, PCl_3 , CH_3J und HCl mit $A-X$ ($X = Cl, J, NMe_2$), so läßt sich der zur Disproportionierung von I führende Primärschritt durch Gl. (13) allgemein wiedergeben:



Es wird also zunächst ein Phosphoratom von I quartär, wodurch das zweite, dreibindige Phosphoratom einem nucleophilen Angriff des Liganden X leichter zugänglich wird, so daß es zur Spaltung der P—P-Bindung kommt. Eine experimentelle Stütze findet diese Anschauung in der Spaltbarkeit der P—P-Bindung des Tetramethyldiphosphans durch CH_3J und HCl ⁸⁾, bei der allerdings drastischere Bedingungen erforderlich sind als für die Disproportionierung von I. Der Reaktion (13) schließen sich Folgereaktionen an.

Im Falle des Methyljodids entsteht nach (13) Bis(dimethylamino)-jod-phosphan und Bis(dimethylamino)-methyl-phosphan. Um die beobachtete Reaktion (6) zu erklären, muß man annehmen, daß I mit dem nach (13) gebildeten Bis(dimethylamino)-jod-phosphan rascher weiter reagiert als mit Methyljodid. Das durch diese Reaktion gebildete Tris(dimethylamino)-phosphan (vgl. Rk. (12)) wird von Methyljodid unter Salz- bildung abgefangen.

Bei der Einwirkung von HCl auf I entsteht nach (13) Bis(dimethylamino)-phosphan und Dimethylamino-chlor-phosphan. Ersteres spaltet sicher sofort Dimethylamin ab¹⁷⁾ und geht in (PNMe_2) über. Durch weitere Einwirkung von HCl nach



erhält man letztlich PCl_3 und (PCl) . Simultan zu (13) werden aber die P—N-Bindungen in I durch Cl substituiert, da bei der Reaktion geringe Mengen P_2Cl_4 auftreten, weshalb man nicht außer acht lassen darf, daß die Spaltung der P—P-Bindung auch bei teilchlorierten Produkten einsetzen kann.

PCl_3 wirkt auf I unter Bildung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ und $\text{Cl}_2\text{P-P}(\text{NMe}_2)_2$ ein. Letzteres reagiert sicher in gleicher Weise mit sich selbst oder mit I weiter, die einzelnen Reaktionsprodukte wiederum mit PCl_3 , so daß man Me_2NPCI_2 und $(\text{P}(\text{Cl}, \text{NMe}_2))$ als Endprodukte erhält.

Im Zusammenhang mit dieser durch Lewis-Säuren geförderten Disproportionierung von I sei auf die basenkatalysierte Disproportionierung von Halogensilanen und Halogendisilanen¹⁸⁾ hingewiesen. Demnach können Subverbindungen mit basischen Liganden durch Lewis-Säuren, Subverbindungen mit stark elektronegativen Liganden durch Lewis-Basen disproportioniert werden. Die aus dieser Beziehung folgenden Konsequenzen werden wir in weiteren Untersuchungen verfolgen.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, danken wir für die finanzielle Unterstützung durch Institutsmittel. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK sind wir für die kostenlose Überlassung von Dimethylamin zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Vorschriften gereinigt und getrocknet. Hochvakuumarbeiten führten wir unter Anwendung der üblichen Technik aus. Die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol unter N_2 bestimmt.

¹⁷⁾ Nach E. WIBERG und W. MÜLLER-SCHIEDMAYER (unveröffentlicht) spalten Verbindungen XPH_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{OR}$) XH unter $(\text{PH})_x$ -Bildung ab. Die von uns dargestellte Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ zersetzt sich leicht zu H_2 , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, Me_2NH , $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ und Polymeren.

¹⁸⁾ E. WIBERG und A. NEUMEIER, unveröffentlicht.

Tris(dimethylamino)-phosphan, $P(N(CH_3)_2)_3$, erhielten wir nach BURG und SLOTA JR.¹⁹⁾ aus PCl_3 und Dimethylamin in Äther. Sdp.₇₀₀ 161°, Sdp.₁₀ 48.2°, n_D^{20} 1.4660, d_4^{20} 0.895.

Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan, $((CH_3)_2N)_2PCl$: Zu 10.0 g $P(NMe_2)_3$ gibt man tropfenweise unter Rühren 4.2 g PCl_3 . Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man 20 Min. auf 100°. Die Verbindung geht bei 29°/1 Torr über. Ausb. 13 g (91.5% d. Th.), n_D^{20} 1.5005.



Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan (I) und Pentakis(dimethylamino)-triphosphan (II): Ein mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Rückflußkühler versehener Kolben wird mit 70 ccm Petroläther (Sdp. 60–70°) oder n-Hexan und 2 g feinstverteiltem Na beschickt. Unter Stickstoffüberdruck läßt man 7 g *Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan* (45.3 mMole), gelöst in 70 ccm n-Hexan, unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers innerhalb von 4 Stdn. zutropfen. Nach 2 stdg. Nachrühren filtriert man vom blauschwarzen Niederschlag ab und wäscht mit n-Hexan nach. Das gelbliche Filtrat wird auf Abwesenheit von Cl^\ominus geprüft. Sollte der Nachweis positiv sein, so wird mit 1 g feinverteiltem Na versetzt und nochmals 1 Stde. gerührt. Die völlig chloridfreie Lösung wird im Ölpumpenvak. eingeengt und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Wir erhielten folgende Fraktionen:

a) 2.0 g *Tris(dimethylamino)-phosphan* (27.1% d. Th., bezogen auf P); es kondensiert bei –78.9°.

b) 1.4 g *Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan* (25.9% d. Th.), Sdp._{0.01} 50°¹⁹⁾, Schmp. 48°, Nadeln.

c) 0.8 g *Pentakis(dimethylamino)-triphosphan* (16.9% d. Th.), Sdp._{0.01} 58–90°, Schmp. 18–20°, gelbgrünes Öl.

b) und c) lösen sich in Äthern, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Acetonitril. Sie entzünden sich an Luft von selbst. Sie werden langsam hydrolysiert, rasch jedoch in Gegenwart von Säuren.

Die in der Brücke erstarrende Frakt. b) wird durch vorsichtiges Erwärmen mit dem Föhn in die Vorlage getrieben. Zur Isolierung von Frakt. c) wechselt man zweckmäßig die Brücke. Da die Destillationstemperatur ziemlich hoch ist, tritt bereits Zers. unter Bildung von a) ein, welches sich in c) löst. Durch längeres Pumpen im Hochvak. läßt sich a) entfernen.

Der Destillationsrückstand, eine gelbbraune, zähfeste Masse, wird zunächst mit etwas Petroläther behandelt. Das Unlösliche versetzt man mit Benzol, wobei eine orangefarbene Lösung entsteht. Vom Unlöslichen wird abfiltriert, die Lösung mit Petroläther versetzt und die ausfallende, gelbe Substanz d) abfiltriert und getrocknet.

Der im wesentlichen aus NaCl bestehende Niederschlag wiegt 2.93 g und enthält 2.612 g NaCl (98.5% d. Th.). Dies entspricht innerhalb der Aufarbeitungsfehler einem quantitativen Umsatz.

b) $C_8H_{24}N_4P_2$ (I) (238.3)

Ber. C 40.33 H 10.14 N 23.52 P 26.01

Gef. C 39.64 H 10.30 N 23.40 P 25.61 Mol.-Gew. 236.3, 235.9

c) $C_{10}H_{30}N_5P_3$ (II) (313.3)

Ber. C 38.34 H 9.65 N 22.35 P 29.66

Gef. C 38.25 H 9.62 N 21.92 P 29.18, 30.28 Mol.-Gew. 314.1, 317.9

d) $(C_4H_{12}N_2P_3)_6$ (IX) (1086.6)

Ber. N 15.05 P 50.15 Gef. N 14.84 P 48.54 Mol.-Gew. 1038

Molverhältnis P:N = 1.48:1.00

¹⁹⁾ Die Destillationstemperatur hängt stark von der Destillationsgeschwindigkeit ab. So liegt sie bei der vorsichtigen Destillation aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch bei 52–55°.

Diphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid) (V): In die Lösung von 1.5 g *I* in 15 ccm *n*-Hexan wird 1 Stde. trockene Luft eingeleitet. Bei der Destillation geht zunächst das Lösungsmittel und dann die Verbindung bei 145–150°/1.5 Torr als farblose Flüssigkeit über.

Sie ist in Wasser nur wenig, jedoch gut in Alkohol, Äther oder Benzol löslich.

$C_8H_{24}N_4O_2P_2$ (270.3) Ber. C 35.55 H 8.95 N 20.71 Gef. C 35.51 H 8.61 N 19.95, 20.42
Mol.-Gew. 273.0, 264.4

Spaltung von I mit Brom: 1.3 g *I* werden in 40 ccm Petroläther gelöst und unter Rühren bei 0° mit 1.8 g *Brom* (11.3 mMole) in 30 ccm Petroläther umgesetzt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert. Er wiegt 1.91 g, Schmp. 207° (*Bis(dimethylamino)-phosphortribromid*, IV). Nach Abziehen des Petroläthers destilliert man das *Bis(dimethylamino)-brom-phosphan* (III). Ausb. 0.94 g (86.5% d. Th.), Sdp._{0.9} 29°. Es wird mit Brom in IV übergeführt, Schmp. 207° (aus Acetonitril/Äther).

$C_4H_{12}Br_3N_2P$ (358.9) Ber. Br 66.81 Gef. Br 66.52

Gesamtausbeute aus 5.45 mMolen I: 3.61 g IV = 10.05 mMole (92.5% d. Th.).

Spaltung von II mit Brom: Wie im vorstehenden Versuch werden 1.0 g *II* (3.2 mMole) mit 1.6 g *Brom* (6.67 mMole) in 60 ccm Petroläther umgesetzt. Nach 1 stdg. Reaktion wird vom Niederschlag, der im wesentlichen aus IV besteht, abfiltriert (1.1 g). Der Petroläther wird i. Vak. verjagt und der Rückstand fraktioniert. Wegen der nahe beieinander liegenden Sdpp. von $(Me_2N)_2PBr$ (III) (Sdp._{0.9} 29°, n_D^{20} 1.5513) und Me_2NPBr_2 (Sdp._{0.7} 26°, n_D^{20} 1.6012) und der zu erwartenden kleinen Mengen ist eine vollständige Trennung nicht möglich. Ausb. 0.6 g „ Me_2NPBr_2 “, Sdp.₁ 28–30°, n_D^{20} 1.5923, und 0.4 g „ $(Me_2N)_2PBr$ “, Sdp.₁ 30–33°, n_D^{20} 1.5579.

$C_4H_{12}Br_3N_2P$ (358.9) Ber. Br 66.81 Gef. Br 67.44

$C_4H_{12}BrN_2P$ (199.0) Ber. Br 40.15 Gef. Br 45.64

$C_2H_6Br_2NP$ (234.9) Ber. Br 68.04 Gef. Br 63.80

Aus diesen Werten errechnet sich, daß 83.5% der Me_2NP -Gruppen und 80.1% der $(Me_2N)_2P$ -Gruppen erfaßt worden sind, was bei der Kleinheit des Ansatzes und der schwierigen Aufarbeitung befriedigend ist.

Dithio-diphosphor(IV)-säure-tetrakis(dimethylamid) (VI): 0.2 g Schwefel werden mit 0.80 g *I* in Benzollösung bei 5° umgesetzt. Dann erwärmt man kurz auf 50°, zieht das Benzol i. Vak. ab und kristallisiert aus Petroläther (Sdp. 60–70°) mehrmals um. Die glänzenden Blättchen schmelzen bei 227°. *VI* ist gegenüber Luft beständig, in Wasser schwer, in Benzol, Äther und Alkohol gut löslich. Von siedendem Wasser wird es langsam hydrolysiert.

$C_8H_{24}N_4P_2S_2$ (302.4) Ber. C 31.77 H 8.00 P 20.49 S 21.21
Gef. C 32.06 H 8.10 P 20.95 S 20.6

Tetrakis(dimethylamino)-diphosphan-bis(boran) (VII): 1.09 g *I* (4.56 mMole) werden, in 10 ccm Äther gelöst, i. Hochvak. eingefroren. Nach Aufkondensieren von 8.12 mMolen $(BH_3)_2$ läßt man auf –78.9° auftauen. Unter Diboranaufnahme bildet sich ein in Äther wenig löslicher kristalliner Niederschlag, der bei Raumtemperatur völlig in Lösung geht. Nachdem das Gemisch Raumtemperatur angenommen hat, destilliert man alles Flüchtige ab und unterwirft das Destillat der fraktionierten Destillation und Kondensation (Ausgangsbad: –78.9°, Falle 1: –135°, Falle 2: –196°). Nach wiederholter Kondensation sammeln sich in 2. 2.81 mMole $(BH_3)_2$. Der in 1. kondensierte Äther enthält noch 0.70 mMole $(BH_3)_2$, die nach Versetzen mit Aceton/Wasser als Borsäure acidimetrisch bestimmt werden (Verbrauch 14.0 ccm $n/_{10}$ NaOH). Also haben mit 4.56 mMolen $P_2(NMe_2)_4$ insgesamt 8.12 – (2.81 + 0.70) = 4.61 mMole $(BH_3)_2$ reagiert, entsprechend einem Molverhältnis 1.00:1.01. Aus Petroläther kristallisiert das Addukt in klaren, kurzen Nadeln, die sich im geschlossenen Röhrchen bei

132° zu zersetzen beginnen und bei 144° in einen mit Flüssigkeitströpfchen durchsetzten braungelben Festkörper übergehen. Die Verbindung wird von Wasser nicht benetzt. $2n$ H_2SO_4 bewirkt, auch beim Erwärmen, eine nur geringfügige Wasserstoffentwicklung.

$C_8H_{30}B_2N_4P_2$ (266.0) Ber. C 36.12 H 11.32 Gef. C 36.27 H 11.07 Mol.-Gew. 271.5, 270.2

Schwefelkohlenstoffaddukt von I: Bei Zugabe von 5 ccm CS_2 zu einer Lösung von 0.8 g I in 70 ccm Äther tritt zunächst eine hellrote, dann dunkelviolette und schließlich dunkelbraunrote Farbe auf. Von der geringen Trübung wird abfiltriert, der Äther und überschüss. CS_2 bei -10° verjagt. Ausb. 1.03 g (97.9% d. Th.) eines dunkelbraunroten Öles, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ab 50° tritt Zers. ein.

$C_9H_{24}N_4P_2S_2$ (314.4) Ber. P 19.71 S 20.39 Gef. P 19.37 S 20.49

Reaktion von I mit Methyljodid: Zu 1.1 g I (4.62 mMole) in 20 ccm Äther werden bei -70° 0.70 g CH_3J (4.93 mMole) hinzugefügt und die Mischung mittels eines Magnetrührers gerührt. Unter langsamer Bildung eines Niederschlages setzt die Reaktion ein. Dabei färbt sich die Lösung umso intensiver gelb, je länger die Reaktion dauert. Sie wird innerhalb von 16 Stdn. bei Raumtemperatur zu Ende geführt. Der abfiltrierte Niederschlag wiegt 1.78 g (98% d. Th.), das schwach gelbe Filtrat enthält nur mehr Spuren eines gelben Festproduktes. Der Niederschlag wird mit Acetonitril behandelt und das unlösliche Polymerprodukt durch Filtration über Asbestwolle abgetrennt. Durch Zugabe von Äther fallen aus dem Filtrat 1.35 g *Tris(dimethylamino)-methylphosphoniumjodid* (95.8% d. Th.) aus. Dieses schmilzt bis 360° nicht.

$C_7H_{21}N_3P$ (305.1) Ber. J 41.59 N 13.77 Gef. J 41.33 N 13.55

Reaktion von I mit HCl

a) *in Äther bei -90° :* Auf 1.320 g I (5.54 mMole) werden i. Hochvak. 15 ccm Äther kondensiert und nach Auftauen durch Rühren mit einem Magnetrührer eine homogene Lösung hergestellt. Nach erneutem Einfrieren werden 12.0 ccm einer 4.10 mol. äther. HCl (49.20 mMole) hinzukondensiert und auf -90° aufgetaut. Nach 1 Stde. wird der gebildete Niederschlag bei -90° mit einer Spezialfritte abfiltriert und durch laufendes Abpumpen alles Flüchtigen getrocknet. Er zersetzt sich beim Erwärmen über -80° zu braungelben Produkten (1.62 g, bei Raumtemperatur). Die flüchtigen Anteile werden fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -65° , Falle 1: -78.9° , Falle 2: -196°). Alles Flüchtige sammelt sich in Falle 2. Es enthält 38.08 mMole HCl (titrimetrisch bestimmt) neben Äther. Somit haben sich $49.20 - 38.08 = 11.12$ mMole HCl mit 5.54 mMolen $P_2(NMe_2)_4$, entspr. einem Molverhältnis 2.01:1.00, umgesetzt.

b) *in Äther bei 0° :* 2.60 g I (10.9 mMole) werden in 15 ccm Äther gelöst und auf -70° gekühlt. Unter Rühren läßt man 45 ccm 1.95 mol. äther. HCl (87.6 mMole) zutropfen. Es bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag, der sich innerhalb von 2 Stdn. stark gelb färbt. Nach Auftauen auf 0° wird der Niederschlag nach 2 Stdn. abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.90 g.

Von der Lösung werden Äther und HCl bei -10° abdestilliert. Der Äther ist nahezu HCl-frei (Verbrauch 0.4 ccm $n/10$ NaOH). Somit haben sich 87.7 mMole HCl umgesetzt, entspr. einem Molverhältnis $P_2(NMe_2)_4:HCl = 1.00:8.04$. Durch fraktionierte Destillation werden sodann der restliche Äther sowie PCl_3 abgetrennt. Ausbeute an PCl_3 1.3 g (86.8% d. Th.). Der rötlichbraune, in Benzol nicht mehr lösliche Rückstand enthält sowohl Cl^\ominus , als auch Stickstoff. Ausb. 0.14 g, Gef. P 57.18%, Cl 30.97%. Auf Grund dieser Zusammensetzung sollte sich weniger HCl als gefunden umgesetzt haben. Wahrscheinlich ist ein Teil im Dimethylamin-hydrochlorid-Niederschlag absorbiert und beim Trocknen abgegeben worden, ohne daß er erfaßt wurde.

Das rohe Dimethylamin-hydrochlorid enthielt 41.6% Cl^\ominus (Ber. 43.55%).

c) *ohne Lösungsmittel*: Auf 0.920 g I (3.86 mMole) werden in kleinen Anteilen von 2–3 mMolen insgesamt 65.14 mMole HCl kondensiert, wobei nach jedem Aufkondensieren auf -90° erwärmt wird. Kondensiert man die gesamte Menge auf einmal hinzu und taut auf, dann setzt die Reaktion mit explosionsartiger Geschwindigkeit ein und kann zur Zerstörung der Reaktionsgefäße führen. Ist HCl vollständig einkondensiert, rührt man das Gemisch bei -90° mit einem Magnetrührer durch und taut nach 1 Stde. auf -40° auf. Das feste Reaktionsprodukt färbt sich zunächst gelb und mit fortschreitender Reaktion dunkler. Bei -40° wird alles Flüchtige durch eine auf -78.9° gekühlte Falle destilliert und bei -183° kondensiert. Schließlich wird rasch auf Raumtemperatur gebracht unter laufendem Abpumpen alles Flüchtigen durch auf -50° (1), -78.9° (2) und -183° (3) gekühlte Fallen. In 3 sammeln sich, zusammen mit dem vorher bei -40° abdestillierten HCl 34.01 mMole HCl ($-111.6^\circ/119$ Torr). Bei der Reaktion sind also $65.14 - 34.01 = 31.13$ mMole HCl verbraucht worden, entspr. 8.06 mMole HCl je mMol $P_2(NMe_2)_4$. In 2 sammeln sich 504.8 mg PCl_3 (95.2% d. Th., $0^\circ/35.5$ Torr). In 1 finden sich 10–20 mg farbloser Kristalle, die bei -40° fest, bei -30° geschmolzen sind. Sie zersetzen sich bei Raumtemperatur spontan zu einer Flüssigkeit (PCl_3 ?) und einem hellgelben Festkörper. Auf Grund des HCl-Verbrauches bei der Reaktion und der beobachteten Eigenschaften dürfte das in 1 kondensierte Produkt höchstwahrscheinlich $P_2Cl_4^{2)}$ sein. Die gebildete Menge ist aber in allen Fällen zu einer eingehenderen Untersuchung zu gering.

Zersetzung von I durch PCl_3

a) 1.20 g auf -70° abgekühltes I (5.04 mMole) werden mit 2.80 g PCl_3 (20.4 mMole) versetzt und unter Rühren mit einem Magnetrührer auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch gelb. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur wird von dem nun orange-farbenen Festkörper abfiltriert (0.3 g) und das Filtrat destilliert. Man erhält 1.0 g PCl_3 (Sdp. $73-76^\circ$) und 2.2 g *Dimethylamino-dichlor-phosphan* (75.2% d. Th.), Sdp. $145-148^\circ$. Das Polymere enthält sowohl Cl- als auch Me_2N -Liganden.

b) Setzt man 0.80 g I (3.36 mMole) und 0.92 g PCl_3 (6.8 mMole) wie oben um, so entstehen 204 mg Polymerprodukt und 1.27 g *Dimethylamino-dichlor-phosphan* (86.4% d. Th.), Sdp. 147° , n_D^{20} 1.5049. Das Polymere ist in Benzol unlöslich und enthält Cl- und Me_2N -Liganden.

Zersetzung von I durch $(Me_2N)_2PCl$: 1.70 g I (7.13 mMole) werden mit 2 Tropfen Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan und wenig Petroläther versetzt und nach 1 stdg. Stehenlassen destilliert. In einer auf -78.9° gehaltenen Falle sammeln sich bei der Destillation i. Hochvak. 1.2 g *Tris(dimethylamino)-phosphan* (103% d. Th.) an. Zwischenfraktionen bis zu Sdp. 60° bestehen aus wenigen Tropfen. Als Rückstand erhält man 0.4 g eines chloridfreien Polymeren.

Dieselbe Zersetzung wird auch durch die Zugabe kleiner Mengen PCl_3 , Me_2NPCl_2 oder auch CH_3J hervorgerufen.

Selbstzersetzung von I: Durch 3 stdg. Erhitzen von 3.4 g I auf 70° und destillative Aufarbeitung erhält man 1.44 g $P(NMe_2)_3$ (62.8% d. Th.), 0.3 g $P_2(NMe_2)_4$ (8.8% d. Th.), 0.3 g $P_3(NMe_2)_5$ (10.1% d. Th.) und 1.2 g Rückstand. Aus diesen Daten errechnet sich für den Rückstand eine Zusammensetzung $P_{1.0}(NMe_2)_{1.3}$, wenn man annimmt, daß sich die zur Stoffbilanz fehlenden 0.2 g als $P(NMe_2)_3$, die leichtestflüchtige Komponente, entzogen haben. In seinem Verhalten gleicht der Rückstand dem bei der Darstellung von I erhaltenen in allen Einzelheiten. So konnte nach Waschen mit Petroläther aus der Benzollösung mit Petroläther polymeres $P_3(NMe_2)_2$ gefällt werden.

$[P_3(NMe_2)_2]_6$ (IX) (1086.6) Ber. N 15.05 Gef. N 14.91