

Mit Diäthanolamin schließlich liegt ein der Umsetzung mit Bis- $[\beta\text{-amino-äthyl}]$ -amin ähnlicher Fall vor; auf Grund der dem niederen Ring VII b gleichen Analysen und sehr ähnlichen IR-Spektren⁵⁾ dürfte es sich um ein Gemisch von VII b mit seinem Si—O—C-Dimeren XII handeln.

Die bei Polysiloxanen¹⁾ (auch Alkoxypolysiloxanen²⁾) ganz geläufige Reaktion, durch Erhitzen mit Alkalihydroxyden im Vakuum unter Bildung niedrigmolekularer Ringe eine Depolymerisation durchzuführen, ließ sich auch hier anwenden. Gibt man dem von VII b befreiten Destillationsrückstand katalytische Mengen Kaliumhydroxyd zu, so erhält man nochmals VII b, ohne daß XII mit übergeht. Es kann daher angenommen werden, daß bei Versuchen, die Dimeren IX und XII zu destillieren, ihre Basizität selbst schon zum Teil ausreicht, um ihre eigene Depolymerisation zu katalysieren.

Für Aufnahme und Auswertung von IR- und Protonenresonanz-Spektren danke ich den Herren Dr. W. MEISE und Dr. H. WALZ; für Diskussionen danke ich Herrn Prof. Dr. W. NOLL.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Als Standardansatz zur Darstellung der in der Tabelle charakterisierten Verbindungen wurden jeweils 2 Mol Amin in 200 ccm Toluol vorgelegt und 0.5 Mol III (160 g) im Laufe von 4 Std. unter Rühren tropfenweise zugefügt; nicht bei Raumtemperatur ablaufende Reaktionen wurden durch Erwärmen auf über 80° in Gang gebracht. Nach Dekantieren vom Hydrobromid wurde destilliert.

MARGOT BECKE-GOEHRING und WENDEL LEHR

Über Phosphorstickstoff-Verbindungen, XII¹⁾

Ein neues Phosphornitrid-chlorid, P₃NCl₁₂

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 15. Februar 1961)

Herrn Professor E. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von PCl₅ mit NH₄Cl in Lösungsmitteln nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante entsteht in guter Ausbeute P₃NCl₁₂, dessen Konstitution durch chemische Umsetzungen, Messung der elektrischen Leitfähigkeit und Untersuchung des kernmagnetischen Resonanzspektrums geklärt wurde, und die der eines Salzes [Cl₃P=N—PCl₃] [PCl₆] entspricht.

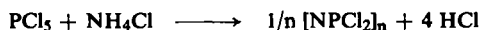
Phosphorpentachlorid liegt bekanntlich in der Gasphase in Form von PCl₅-Molekülen vor, während im festen Zustand [PCl₄][PCl₆] vorhanden ist²⁾. In Lösungen

¹⁾ XI. Mitteil.: M. BECKE-GOEHRING, E. FLUCK und W. GOETZE, Chem. Ber. 94, 1383 [1961].

²⁾ Vgl. J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Vol. I, S. 236 ff., Interscience Publ., New York 1958; D. CLARK, H. M. POWELL und A. F. WELLS, J. chem. Soc. [London] 1942, 642.

hängt die Ionisation von der Polarität des Lösungsmittels ab³⁾. Die Reaktionen, zu denen PCl_5 fähig ist, sollten danach ebenfalls sowohl vom Aggregatzustand, in dem es angewandt wird, wie auch – wenn man Lösungen benutzt – von der Natur des Lösungsmittels abhängig sein.

Eine der bekanntesten Reaktionen von PCl_5 ist die Umsetzung mit Ammoniumchlorid, die zu Phosphornitrid-dichloriden führt⁴⁾:

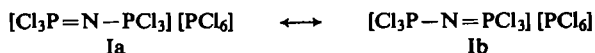


Man kann diese Umsetzung in Tetrachloräthan oder ohne Lösungsmittel bei 135° bis etwa 170° durchführen.

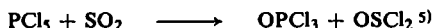
Wir fanden, daß sich PCl_5 und NH_4Cl in Lösungsmitteln schon bei 45–60° umsetzen können. Man kann die Reaktion in Tetrachloräthan durchführen, dem man zur Erhöhung der Dielektrizitätskonstante eine erhebliche Menge an OPCl_3 oder z. B. an Nitrobenzol zusetzt; oder man kann in Nitrobenzol als Lösungsmittel arbeiten. Bei diesen Umsetzungen erhielten wir in guter Ausbeute eine in farblosen Kristallen anfallende Substanz der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, die sich in Nitrobenzol, Nitromethan und (weniger gut) in Tetrachloräthan löst. In Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Petroläther oder Benzol erwies sich der Stoff als unlöslich. Mit Feuchtigkeit tritt Hydrolyse ein.

Bei der kryoskopischen Bestimmung des Molekulargewichtes in Nitrobenzol wurde für $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ein Wert von 289 gefunden. Dieser Wert zeigt, daß die Substanz in diesem Lösungsmittel in zwei Teile dissoziiert ist. Wir vermuteten, daß $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ elektrolytisch zu dissoziieren vermag, und untersuchten daraufhin die Leitfähigkeit einer Lösung von $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ in Nitromethan. Tab. 1 zeigt die gemessenen Werte. Wie man sieht, erhöht $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ die elektrolytische Leitfähigkeit von Nitromethan beträchtlich. Nach der Ostwald-Waldenschen Beziehung (1) muß sowohl das Kation wie auch das Anion die Ladung 1 tragen (Tab. 2).

Diese Ergebnisse schienen bereits für eine Formel I a für $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ zu sprechen.



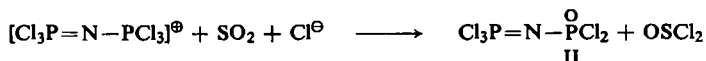
Diese Formel konnte durch die Umsetzung mit SO_2 bestätigt werden. Schwefeldioxyd reagiert mit PCl_5 glatt nach:



$[\text{PCl}_6]^\ominus$ sollte mit SO_2 danach ebenfalls Phosphorylchlorid und Thionylchlorid liefern:



Aus dem Kation von I aber mußte mit SO_2 neben OSCl_2 die Verbindung II entstehen, die von uns früher⁶⁾ beschrieben worden ist:



³⁾ Vgl. D. S. PAYNE, J. chem. Soc. [London] 1953, 1052; V. GUTMANN, Mh. Chem. 83, 583 [1952]; J. H. SIMONS und G. JESSOP, J. Amer. chem. Soc. 53, 1263 [1931].

⁴⁾ H. N. STOKES, Amer. chem. J. 19, 782 [1897]; R. SCHENCK und G. RÖMER, Ber. dtsh. chem. Ges. 57, 1343 [1924]; R. STEINMANN, F. B. SCHIRMER und L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. 64, 2377 [1942].

⁵⁾ H. SCHIFF, Liebigs Ann. Chem. 102, 111 [1857].

⁶⁾ M. BECKE-GOEHRING, TH. MANN und H. D. EULER, Chem. Ber. 94, 193 [1961].

Diese Umsetzung wurde tatsächlich quantitativ beobachtet, und damit scheint uns vor allem die Struktur des Kations gesichert zu sein.

Zum Beweis, daß in Lösungen von I (und sehr wahrscheinlich auch im festen Stoff selbst) das Anion $[\text{PCl}_6]^\ominus$ vorhanden ist, kann das kernmagnetische Resonanzspektrum einer Lösung von I herangezogen werden⁷⁾. Dieses Spektrum zeigte zwei isolierte Maxima mit den chemischen Verschiebungen $-21.4 \cdot 10^{-6}$ und $+300 \cdot 10^{-6}$. Die sehr große chemische Verschiebung von ca. $+300 \cdot 10^{-6}$, die bisher kaum jemals beobachtet worden ist, deutet auf ein stark abgeschirmtes P-Atom, wie es in $[\text{PCl}_6]^\ominus$ vorliegen würde, hin. Die chemische Verschiebung von $-21.4 \cdot 10^{-6}$ rührt von dem im Kation vorhandenen Phosphor her. Es zeigt sich, daß die beiden P-Atome im Kation chemisch äquivalent sind, daß also Mesomerie zwischen den Formen Ia und Ib anzunehmen ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

In einem 750-ccm-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, Rührer, Gasableitungsrohr und Gaszuführungsrohr versehen ist, suspendiert man 208 g PCl_5 und 17.5 g NH_4Cl in 200 ccm reinem, trockenem Tetrachloräthan und 150 ccm reinem, trockenem Nitrobenzol. Man kann noch etwa 10 g NaCl zusetzen, um ein Zusammenbacken des Ammoniumchlorids zu verhindern. Man erwärmt das Reaktionsgemisch mit einem Bad von $+80^\circ$ und vermindert den Druck so weit, daß die Lösung eben siedet. Dabei wird trockene Luft durchgesaugt. Während dieser Operation sublimiert ein Teil des PCl_5 in den Kühler, wird aber durch das siedende Lösungsmittel zum größten Teil wieder in den Reaktionskolben gespült. Nach etwa 5 Stdn. ist die Hauptmenge des PCl_5 verbraucht. Man stellt dann im Reaktionskolben Atmosphärendruck her und erwärmt kurz auf etwa 140° . Dann filtriert man unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine gewärmte G2-Fritte. Das Filtrat läßt man abkühlen, wobei sich $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ in schönen Nadeln ausscheidet. Die Substanz wird abfiltriert und mehrfach aus Tetrachloräthan umgelöst. Aus dem Filtrat kann durch Konzentrieren eine weitere Fraktion von $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ gewonnen werden (Ausb. 80–90% d. Th.). $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ sublimiert bei etwa $150^\circ/14$ Torr. Schmp. (i. Vak.) $310-315^\circ$. Beim Erwärmen färbt sich die Substanz gelblich; der Vorgang ist reversibel. $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ist außerordentlich hydrolyseempfindlich. Beim Hantieren mit der Substanz muß die Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen werden. Wir öffneten Apparaturen, die $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ enthielten, prinzipiell nur in einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Polyäthylensack und füllten nur unter trockenem Stickstoff in ein anderes Gefäß um.

$\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ (532.4) Ber. P 17.45 N 2.63 Cl 79.91 Gef. P 17.4 N 2.7 Cl 79.6⁸⁾

Tab. 1. Leitfähigkeit von $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ in Nitromethan ($\kappa = 2.22 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), 25°

Molarität	Verdünnung v [l/Mol]	κ [$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$]	μ [$\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$]
0.071	14.1	0.0041	57.7
0.048	20.8	0.0031 ₄	65.1
0.025	40.0	0.0017 ₉	70.9
0.0178	56.2	0.0013 ₅	75.6
0.014 ₉	67.1	0.0011 ₁	74.9
0.0080	125.0	0.0006 ₅	81.6

⁷⁾ Messungen von E. FLUCK, die in anderem Zusammenhang ausführlich diskutiert werden.

⁸⁾ Mittelwerte aus 3 Bestimmungen.

Tab. 2. Vergleich der molaren Leitfähigkeiten von P_3NCl_{12} und von $[(C_2H_5)_4N]J$ in Nitromethan bei 25°

Verdünnung v [l/Mol]	molare Leitfähigkeit μ bei v für $[(C_2H_5)_4N]J^9)$	molare Leitfähigkeit μ bei v für P_3NCl_{12}
v_1 10	66.8	53.5
v_2 40	84.6	70.9
v_3 125	96	81.6

Für die Beziehung $\Delta = \mu_{v_1} - \mu_{v_2} = n_K \cdot n_A \cdot K_{(\Delta)}$ (1)

ergeben sich, wie man sieht, für die beiden Substanzen Werte, die gut übereinstimmen. Die Wertigkeit von Kationen und Anionen muß daher für P_3NCl_{12} die gleiche sein wie in Tetraäthylammoniumjodid — also +1 und -1.

Zur Umsetzung zwischen P_3NCl_{12} mit SO_2 wurden 25 g P_3NCl_{12} in einen 100-ccm-Schliffkolben gebracht. Darauf wurde trockenes Schwefeldioxyd kondensiert, bis sich der Kolbeninhalt verflüssigte. Dann wurde die Kühlung entfernt, das überschüss. SO_2 verdampft und bei einer Badtemperatur von $+30^\circ$ noch etwa 1 Stde. trockener Stickstoff durch den Kolben geblasen. Die zurückgebliebene Flüssigkeit wurde fraktioniert destilliert. Zwischen 70 und 110° gingen 15 g eines Gemisches von Thionylchlorid und Phosphorylchlorid über. Die Analyse zeigte, daß dieses Gemisch aus 57.2% $OSCl_2$ und 42.8% $OPCl_3$ bestand. Im Rückstand blieb eine ölige Flüssigkeit, die bei $87-92^\circ/0.5$ Torr destillierte. Die Ausbeute betrug 12 g. Diese Substanz erwies sich als $Cl_3P=N-P(O)Cl_2^6)$; sie konnte durch Misch-Schmelzpunkt und Analyse identifiziert werden.

P_2ONCl_5 (269.2) Ber. P 23.01 N 5.20 Cl 65.84 Gef. P 22.6 N 5.23 Cl 65.9

⁹⁾ P. WALDEN, Z. physik. Chem. 54, 203 [1905].