

Alfred Schmidpeter und Krista Düll

Über Phosphazene, IV<sup>1)</sup>

## Reaktion von Ammonium-hexachloroantimonaten mit $\text{PCl}_5$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 11. Oktober 1966)

Durch Umsetzung der Ammonium-hexachloroantimonate  $[\text{NH}_4]\text{SbCl}_6$ ,  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{SbCl}_6$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{SbCl}_6$  mit  $\text{PCl}_5$  entstehen  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$  bzw.  $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2 + [\text{PCl}_4]\text{SbCl}_6$  bzw.  $[(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_3]\text{SbCl}_6$ . Die Weiterreaktion des letzteren mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  führt zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PCl}_2\text{SbCl}_6$ . Der Mechanismus der Umsetzungen wird diskutiert.

Bei der Umsetzung sekundärer Ammoniumchloride  $\text{R}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{PCl}_5$  im molaren Verhältnis erhielt *Michaelis*<sup>2)</sup> Produkte der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{NPCl}_3 \cdot \text{PCl}_5$ , die als Hexachlorophosphate  $[\text{R}_2\text{NPCl}_3]\text{PCl}_6$  aufzufassen sind. Aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und überschüssigem  $\text{PCl}_5$  läßt sich  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{PCl}_6$  gewinnen<sup>3)</sup>. In beiden Fällen werden jeweils zwei stickstoffgebundene Protonen des Ammonium-Ions durch eine  $\text{PCl}_3$ -Gruppe ersetzt. Wir machten von diesem Reaktionstyp beim Aufbau chloresubstituierter Diphospha-1.3.5-triazine Gebrauch, um zunächst die NCN-Kette eines Amidinium-Ions um zwei Phosphorglieder zu verlängern<sup>4)</sup>:



Für die Weiterkondensation dieser Chlorphosphazenum-Ionen zum Heterocyclus war jedoch ein Vorliegen als Hexachlorophosphat störend, und wir befaßten uns mit der Darstellung der geeigneter erscheinenden Hexachloroantimonate.

In Modellreaktionen setzten wir anstelle der oben genannten Ammoniumchloride die Ammonium-hexachloroantimonate mit  $\text{PCl}_5$  um und erhielten bei grundsätzlich gleichem Reaktionsverlauf die Phosphazenum-hexachloroantimonate<sup>\*)</sup>:



Ein Überschuß an  $\text{PCl}_5$  ist für die Darstellung des Ions  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]^{\oplus}$  hier nicht nötig. Die Umsetzung von  $\text{NH}_4\text{SbCl}_6$  mit nur einem Mol  $\text{PCl}_5$  oder von  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$  mit weiterem  $\text{NH}_4\text{SbCl}_6$  führt zu einem unlöslichen und unschmelzbaren Produkt.

\*)  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$  ist bereits als Produkt der Umsetzung von  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{PCl}_6$  und  $\text{SbCl}_5$  beschrieben<sup>5)</sup>.

1) III. Mittel.: *H. J. Keller* und *A. Schmidpeter*, *Z. Naturforsch.*, im Druck; V. Mittel.: *A. Schmidpeter* und *J. Ebeling*, *Angew. Chem.* **79**, 100 (1967).

2) *A. Michaelis*, *Liebigs Ann. Chem.* **326**, 129 (1903).

3) *M. Becke-Goehring* und *W. Lehr*, *Chem. Ber.* **94**, 1591 (1961).

4) *A. Schmidpeter*, *K. Düll* und *R. Böhm*, *Angew. Chem.* **76**, 605 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 704 (1964).

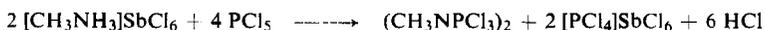
5) *M. Becke-Goehring* und *W. Lehr*, *Z. anorg. allg. Chem.* **325**, 287 (1963).

Die Phosphazenum-hexachloroantimonate sind thermisch sehr stabil und verglichen mit den Chlorophosphaten auch deutlich weniger hydrolyseempfindlich. Durch Erhitzen mit Dimethylammoniumchlorid wird zögernd eine weitere Chlorfunktion substituiert:



Weniger einheitlich als die Umsetzungen der Hexachloroantimonate verlaufen die der Ammonium-hexachlorotellurate mit  $\text{PCl}_5$ ; aus  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2\text{TeCl}_6$  wurde direkt  $(((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{PCl}_2)_2\text{TeCl}_6$  erhalten.

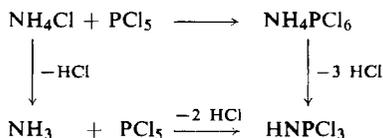
Bemerkenswert verläuft die Umsetzung von Monomethylammonium-hexachloroantimonat mit zwei Mol  $\text{PCl}_5$ . Im Gegensatz zu den Umsetzungen des Ammonium- und Dimethylammoniumsalzes wird hier kein Phosphazenum-, sondern das Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat erhalten:



Die mit dem Ammonium-Ion in die Reaktion eingeführte positive Ladung geht hier also nicht nur wie bei der Bildung der Phosphazenumsalze zum Teil, sondern vollständig vom Stickstoff auf den Phosphor über.

### Diskussion

Über die ersten Schritte der zu den Phosphornitrid-dichloriden führenden Reaktion von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{PCl}_5$  gibt es zwei Auffassungen. Nach der einen soll die Chlorwasserstoff-Abspaltung aus dem zunächst sich bildenden labilen Ammonium-hexachlorophosphat erfolgen<sup>6)</sup>. Die andere nimmt eine vorgelagerte Dissoziation von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  an, gefolgt vom nucleophilen Angriff des freigesetzten  $\text{NH}_3$  auf das aus der Dissoziation des Phosphorpentachlorids stammende  $\text{PCl}_4^{\oplus 7)}$ .



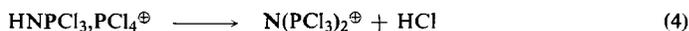
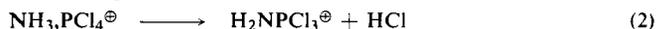
Eine Unterscheidung der beiden Versionen ist für die von uns durchgeführten Umsetzungen insofern von Bedeutung, als eine Protonenübertragung vom  $\text{NH}_4^{\oplus}$  auf das Anion, wie sie der Dissoziation des Ammoniumchlorids entspricht, beim Ammonium-hexachloroantimonat nicht in Betracht kommt. Da die Reaktion dessen ungeachtet eintritt, folgern wir, daß sie auch vom undissoziierten Ammonium-Ion eingeleitet werden kann, indem es ein Proton auf eine  $\text{PCl}_5$ -Molekel oder ein damit im Gleichgewicht stehendes  $\text{PCl}_6^{\ominus}$ -Ion überträgt (1).  $\text{PCl}_5$  ist eine stärkere Base als  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ , wie andererseits von den korrespondierenden Lewis-Säuren  $\text{PCl}_4^{\oplus}$  schwächer ist als  $\text{SbCl}_5$ .



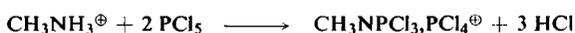
<sup>6)</sup> N. L. Paddock und H. T. Searle, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **1**, 347 (1959).

<sup>7)</sup> M. Becke-Goehring und W. Lehr, *Z. anorg. allg. Chem.* **327**, 128 (1964).

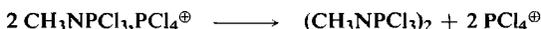
Es erscheint dabei nicht notwendig,  $\text{NH}_4\text{PCl}_6$  als Zwischenverbindung anzunehmen. Die Weiterreaktion kann plausibel und dem von *Becke-Goehring* und *Lehr*<sup>7)</sup> vorgeschlagenen Weg folgend über die Schritte (2) bis (4) formuliert werden. (3) und (4) sind dem Typ nach Wiederholungen von (1) und (2).



Mit dem Dimethylammonium-Ion bleibt die Reaktion notwendigerweise auf der Stufe (2) stehen. Reaktion (3) stellt wiederum eine Protonenübertragung auf das  $\text{PCl}_5$  dar. Sie wird experimentell belegt durch die Umsetzung von  $\text{PCl}_5$  mit Monomethylammonium-hexachloroantimonat. Die Umsetzung ist als die Summe der Schritte (1) bis (3) zu beschreiben:



Reaktionsschritt (4) muß hier ausbleiben. An seine Stelle tritt die Dimerisierung des Trichlorphosphazens<sup>8)</sup>:



Das aus der Protonenübertragung stammende  $\text{PCl}_4^\oplus$ -Kation wird als Hexachloroantimonat isoliert.

Um die dargelegte Vorstellung vor allem bezüglich (1) zu überprüfen, setzten wir in einem Parallelversuch  $\text{NH}_4\text{SbCl}_6$  allein und zusammen mit 10%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit  $\text{PCl}_5$  um. Ein Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten war nicht festzustellen. Das Chlorid-Ion ist somit weder als Protonenakzeptor im Primärschritt Voraussetzung für die Reaktion, noch beeinflußt es direkt oder indirekt über eine Erhöhung der  $\text{PCl}_6^\ominus$ -Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend.

Der PN-Valenzschwingung in den Dimethylamino-chlorphosphonium-Verbindungen ordnen wir die starken Banden bei 1000/cm zu. Die recht hohe Lage erscheint gerechtfertigt, da die positive Ladung und die Chlorsubstituenten am Phosphor im Sinne einer Verstärkung der PN-Bindung wirken sollten. Für  $[(\text{CH}_3)_2\text{NPCl}_3]\text{SbCl}_6$  findet man eine Bande bei 1011/cm, für  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{PCl}_2]\text{SbCl}_6$  eine doppelte bei 1001 und 1018/cm, und für das entsprechende Hexachlorotellurat  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{PCl}_2]_2\text{TeCl}_6$  liegen die Frequenzen etwas tiefer bei 996 und 1014/cm. Für  $[\text{N}(\text{PCl}_3)_2]\text{SbCl}_6$  liegen  $\nu_s$  und  $\nu_{as}\text{NP}_2$  bei 836 und 1325/cm. Das entspricht einer geringen Verstärkung der PN-Bindung gegenüber dem Hexachlorophosphat (und dem Chlorid)<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock und H. T. Searle, J. chem. Soc. [London] 1961, 1825.

<sup>9)</sup> R. Baumgärtner, W. Sawodny und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. 340, 246 (1965).

## Beschreibung der Versuche

*Dimethylamino-trichlorphosphonium-hexachloroantimonat*: Aus 12.5 g  $[(CH_3)_2NH_2]SbCl_6$ <sup>10</sup> und 7.0 g  $PCl_5$  in 50 ccm trockenem Nitromethan. Bei 80° setzte die HCl-Entwicklung ein. Nach 3 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der verbliebene Kristallkuchen mit  $CHCl_3$  gewaschen und aus Nitromethan umkristallisiert. 13.2 g (78%) feine farblose Nadeln vom Schmp. 310° (Zers.).

$[(CH_3)_2NPCl_3]SbCl_6$  (515.9) Ber. C 4.66 H 1.17 Cl 61.85 N 2.72  
Gef. C 4.49 H 0.82 Cl 61.97 N 2.70

*Bis(dimethylamino)-dichlorphosphonium-hexachloroantimonat*: Aus 5.4 g der vorstehenden Verbindung und 0.9 g  $(CH_3)_2NH_2Cl$  in 10 ccm siedendem Nitromethan. Nach 5 Tagen war die HCl-Entwicklung beendet. Das Produkt wurde aus  $CH_3NO_2/CCl_4$  umkristallisiert. Schmp. 287° (Zers.).

$[(CH_3)_2N]_2PCl_2SbCl_6$  (524.5) Ber. C 9.16 H 2.31 Cl 54.08 N 5.34 P 5.91  
Gef. C 8.95 H 2.62 Cl 53.91 N 5.26 P 5.23

*Darstellung des Salzes  $[N(PCl_3)_2]SbCl_6$* : Aus 21.4 g  $NH_4SbCl_6$  und 25.4 g  $PCl_5$  in 25 ccm Nitromethan. Während 2stdg. Rückflußkochen löste sich der Bodenkörper unter HCl-Entwicklung. Aus der gekühlten Lösung schieden sich 28.7 g (76%) derbe Nadeln ab. Schmp. über 420°, bei 300° reversible Gelbfärbung. Einengen der Mutterlauge lieferte weitere Fraktionen der gleichen Substanz. Sie ist gut aus Acetonitril umzukristallisieren.

$[N(PCl_3)_2]SbCl_6$  (623.2) Ber. Cl 68.27 P 9.94 Gef. Cl 67.90 P 9.93

*Umsetzung von Methylammonium-hexachloroantimonat mit  $PCl_5$* : 19.1 g  $[CH_3NH_3]SbCl_6$  und 22.8 g  $PCl_5$  wurden in 50 ccm Nitromethan erwärmt. Die Reaktion setzte bei 80° kräftig ein und die suspendierten Substanzen lösten sich. Nach 2 Stdn. wurde der abgeschiedene farblose, kristalline Niederschlag abgetrennt (9.0 g). Er war nach IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identisch mit einer authent. Probe von  $(CH_3NPCl_3)_2$ <sup>8</sup>). Das Filtrat lieferte nach Einengen und Ätherzugabe 21.4 g kristallines *Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat*.

$[PCl_4]SbCl_6$  (507.3) Ber. Cl 69.89 P 6.11 Gef. Cl 69.13 P 5.88

<sup>10</sup> A. Gutbier und W. Haußmann, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 153 (1923).