

Alfred Schmidpeter und Norbert Schindler

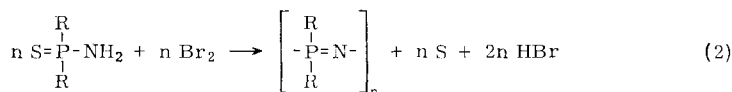
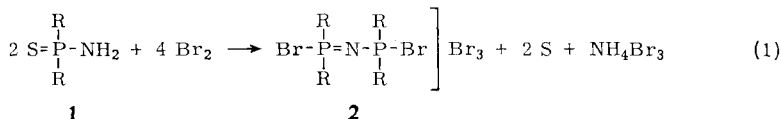
Über Phosphazene, XXVIII<sup>1)</sup>

## Notiz zur kondensierenden Bromierung von Thiophosphinylamiden

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

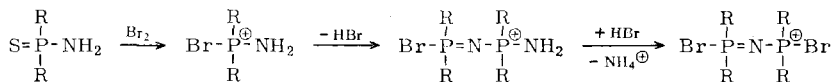
(Eingegangen am 18. Dezember 1968)

Endständig halogenfunktionelle Diphosphornitridverbindungen sind wichtige Bausteine für die Synthese von Phosphazen-heterocyclen<sup>2, 3)</sup>. Eine neue einfache Darstellung dafür fanden wir in der Umsetzung von Thiophosphinylamiden **1** mit überschüssigem Brom. In glatter Reaktion (1) entstehen dabei die Diphosphornitrid-dibromid-tribromide **2**. Die naheliegende Bildung von Polyphosphazenen (2) bleibt bemerkenswerterweise aus.



Verbindungen vom Typ **2** waren zwar auch bisher schon aus **1** zugänglich, jedoch auf dem Umweg der thermischen oder basischen Kondensation zur Dithio-imidodiphosphinsäure und deren nachfolgenden Halogenierung<sup>4, 5)</sup>.

Die Reaktion (1) ist besonders auch im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Halogenphosphoran-Ammonolyse von Interesse. Sie führt wie diese jedenfalls über die Stufe des Halogen-aminophosphonium-Ions und dessen Kondensation:



Die Weiterkondensation zum Polyphosphazen wird hier jedoch dadurch unterbunden, daß der Bromwasserstoff desaminierend eingreift und das überschüssige Brom das gebildete Ammoniumbromid als Tribromid blockiert; die Kondensation ist an die Verfügbarkeit eines Protonenacceptors – zumindest eines Halogenid-Ions – gebunden.

1) XXVII. Mittell.: A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; XXVI. Mittell.: A. Schmidpeter und N. Schindler, Angew. Chem. **80**, 1030 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 943 (1968).

2) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3883 (1968).

3) A. Schmidpeter und N. Schindler, Z. anorg. allg. Chem. **362**, 281 (1968).

4) A. Schmidpeter und H. Groeger, Chem. Ber. **100**, 3989 (1967).

5) A. Schmidpeter und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 815 (1968).

Das Reaktionsergebnis erinnert damit an das selektive Entstehen des Hexachlor-diphosphornitrid-Kations aus  $\text{NH}_4\text{SbCl}_6$  und  $\text{PCl}_5$ <sup>6)</sup> oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{PCl}_5$  im Überschuß<sup>7)</sup>. Hier wie dort führt die gesteigerte Acidität des Systems, d. h. die Komplexierung des Halogenids zum  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{PCl}_6^-$  bzw.  $\text{Br}_3^-$  zur Kondensationsbegrenzung.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2**, R = CH<sub>3</sub>, stellt den A-Teil eines A<sub>6</sub>XX'A'<sub>6</sub>-Systems dar. Die daraus zu entnehmende Summe  $|J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}}|$  ist mit 12.5 Hz deutlich kleiner, als sie bei gleichem Vorzeichen der beiden Komponenten zu erwarten ist;  $|J_{\text{PCH}}|$  für sich beträgt in unsymmetrischen Diphosphornitrid-halogeniden 14 Hz und mehr<sup>5,8)</sup>. Da  $J_{\text{PCH}}$  sicher als negativ anzunehmen ist<sup>9)</sup>, ergibt sich für  $J_{\text{PNPCH}}$  ein Wert von wenigstens +1.5 Hz.

### Beschreibung der Versuche

5.0 g  $R_2\text{PSNH}_2$  wurden mit 20 ccm Brom und 50 ccm symm. Tetrachloräthan 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Abtrennen des abgeschiedenen Ammoniumsalzes wurde das Filtrat eingeeengt. Auf Zusatz von Äther kristallisierte das Produkt aus.

*P,P'*-Dibrom-tetramethyl-diphosphornitrid-tribromid (**2**, R = CH<sub>3</sub>): Ausb. 9.5 g (78%), orangefarbene Blättchen, Schmp. 116–118°. NMR:  $\delta^1\text{H}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ext. TMS): –2.65 ppm,  $J_{\text{PCH}} + J_{\text{PNPCH}} = 12.5$  Hz;  $\delta^{31}\text{P}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): –41.6 ppm.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{NP}_2\text{Br}_3$  (535.7) Ber. C 8.97 H 2.26 N 2.61 Gef. C 9.81 H 2.45 N 2.68

Die etwas zu hohen Analysenwerte beruhen auf der merklichen Bromtension der Substanz. Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach l. c.<sup>5)</sup> gewonnenen Bromids überein.

*P,P'*-Dibrom-tetraphenyl-diphosphornitrid-tribromid (**2**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Ausb. 5.2 g (62%), goldgelbe Blättchen, Schmp. 105–110° (Zers.).  $\delta^{31}\text{P}$  (in Br<sub>2</sub>): –33.2 ppm.

Das IR-Spektrum stimmt mit dem des nach l. c.<sup>4)</sup> erhaltenen Produktes überein.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{NP}_2\text{Br}_3$  (784.0) Ber. C 36.77 H 2.57 N 1.79 Gef. C 36.88 H 2.68 N 2.12

Die Wiederholung des vorstehenden Versuches (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Gegenwart der molaren Menge  $\text{PBr}_3$  lieferte ein orangefarbenes, kristallines Produkt vom Schmp. 115–120° und der Zusammensetzung **2** · PBr<sub>3</sub>.

$\delta^{31}\text{P}$  (in Br<sub>2</sub>): –58.4 und +88.5 ppm, Intensitätsverhältnis 2 : 1.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Br}_{14}\text{NP}_3$  (1534.1) Ber. C 18.78 H 1.31 Br 72.92 N 0.91  
Gef. C 18.98 H 1.66 Br 74.5 N 0.96

<sup>6)</sup> A. Schmidpeter und K. Düll, Chem. Ber. **100**, 1116 (1967).

<sup>7)</sup> M. Becke-Goehring und W. Lehr, Chem. Ber. **94**, 1591 (1961).

<sup>8)</sup> A. Schmidpeter und N. Schindler, unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> A. Schmidpeter, H. Brecht und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3902 (1968).