

Hans Hartl, Hans Pritzkow und Jochen Jander

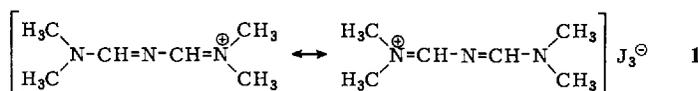
Notiz zur Reaktion von Phosphornitrilchlorid mit Dimethylformamid und Kaliumjodid

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

(Eingegangen am 12. September 1969)

Bei dem Versuch, aus Phosphornitrilchlorid, $(\text{PNCl}_2)_3$, und Kaliumjodid in Dimethylformamid Phosphornitriljodid darzustellen, erhielten *Parrod* und *Pornin*¹⁾ eine braune, kristalline, stabile Substanz, die sie aufgrund der Analyse und in Analogie zur Reaktion von Phosphornitrilchlorid mit Dimethylformamid (bei der sich nach ihren Angaben *N*-Chlor-dimethylamin bildete) für *N*-Jod-dimethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{NJ}$, hielten. Diese Substanz stimmt aber bezüglich Aussehen, Reaktionen und spektroskopischen Daten nicht mit der von *Raschig*²⁾ erstmals beschriebenen und später auf verschiedenen Reaktionswegen³⁾ dargestellten, gelben, nur bei Temperaturen unter 0° beständigen Verbindung *N*-Jod-dimethylamin überein.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen (Synthesen, Analysen, Leitfähigkeitsmessungen, Molekulargewichtsbestimmungen, Reduktionsversuche, UV-, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) ergaben, daß es sich bei der von *Parrod* und *Pornin* beschriebenen Verbindung nicht um *N*-Jod-dimethylamin, sondern um das Trijodid einer Stickstoffbase mit der Zusammensetzung $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3]^+\text{J}_3^-$ handelt. Das Kation $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ ist identisch mit dem in $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3]^+\text{Cl}^-$, einer Verbindung, die von *Gold*⁴⁾ durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit Dimethylformamid dargestellt wurde. Daher konnten wir auch das nach *Gold* hergestellte Chlorid durch Ausfällen mit wäßriger Kaliumtrijodid-Lösung in das von uns untersuchte Trijodid umwandeln. Dieser Verbindung kann demnach die Struktur **1** des Dimethyl-[3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden]-ammonium-trijodids zugeschrieben werden.



Als Primärprodukt der Reaktion zwischen Cyanurchlorid und Dimethylformamid konnte *Gold* eine *Vilsmeier*-Additionsverbindung beider Stoffe isolieren. Eine entsprechende Additionsverbindung wird auch von Phosphornitrilchlorid und Dimethylformamid gebildet⁵⁾. Die Reaktion dieser Zwischenverbindungen mit weiterem Dimethylformamid zum $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$ -Kation dürfte dann in beiden Fällen analog verlaufen, mit dem Unterschied, daß das bei *Gold* anfallende $[\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_3]^+\text{Cl}^-$ im vorliegenden Fall durch das im Reaktionsgemisch

¹⁾ *J. Parrod* und *R. Pornin*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **260**, 1438 (1965).

²⁾ *F. Raschig*, Liebigs Ann. Chem. **230**, 223 (1885).

³⁾ *W. Renz*, Dissertat., Techn. Hochschule München 1965; *J. Jander* und *W. Renz*, Z. anorg. allg. Chem., in Vorbereitung.

⁴⁾ *H. Gold*, Angew. Chem. **72**, 956 (1960).

⁵⁾ *B. I. Stepanov* und *G. I. Migachev*, Zh. Vses. Khim. Obschestva im. D. I. Mendeleeva **11**, 472 (1966), C. A. **65**, 18493 b (1966).

vorhandene Trijodid-Anion zu dem in Wasser schwer löslichen $[C_6H_{14}N_3]^+J_3^-$ umgesetzt wird. Das Trijodid-Anion entsteht bei der Reaktion von Kaliumjodid mit Phosphornitrilchlorid⁶⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Dimethyl-[3-dimethylamino-2-aza-propen-(2)-yliden]-ammonium-trijodid (1)

a) Die Synthese erfolgt nach *Parrod et al.*¹⁾.

b) Zu einer Lösung von 5.0 g (0.03 Mol) $[C_6H_{14}N_3]Cl$ nach *Gold*⁴⁾ in 20 ccm Wasser läßt man unter Rühren langsam eine wäßr. Lösung von 7.8 g (0.06 Mol) *Jod* und 10 g (0.09 Mol) *KJ* zutropfen. Der entstehende Niederschlag wird aus $CHCl_3$ umkristallisiert. Ausb. 80%.

Die beiden auf verschiedenem Wege synthetisierten Substanzen sind in allen untersuchten Eigenschaften identisch. Schmp. 153° (Zers.).

Der *Oxydationswert* wird nach Lösen in Aceton durch Titration mit wäßr. $n/10 Na_2S_2O_3$ bestimmt. Er zeigt den für Trijodid J_3^- und nicht den (dreimal so großen) für *N*-Jod-dimethylamin, $(CH_3)_2NJ$, zu erwartenden Wert.

Es ergeben sich folgende *Analysenwerte*:

	$(CH_3)_2NJ$ Ber.	<i>Parrod et al.</i> ¹⁾ Gef.	Probe 1	Probe 2	Probe 3	$[C_6H_{14}N_3]J_3$ Ber.
C	14.05	14.70	13.62	14.55		14.16
H	3.54	3.71	2.68	2.59		2.77
N	8.19	8.11	8.00	7.88	8.07	8.25
J	74.21	73.00	75.00		74.83	74.81

Hieraus folgt die Formel $C_{1.99}H_{4.67}N_{1.00}J_{1.03}$. Der niedrige Wasserstoffwert schließt $(CH_3)_2NJ$ aus, ist dagegen mit $[C_6H_{14}N_3]J_3$, der verdreifachten Formel, zu vereinbaren.

Die *molare Leitfähigkeit* in Aceton bei 25° (Leitfähigkeitsmeßbrücke Philips GM 4249) bestätigt die ionische Struktur: $\Lambda_\infty = 190 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$. Zum Vergleich: $\Lambda_\infty([(CH_3)_4N]J) = 219 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}$.

Das *Molekulargewicht* in Aceton-Lösung (2.125 g/l) läßt sich dampfdruckosmotrisch (Mechrolab 301 A Vapor Pressure Osmometer) zu 270, bei Berücksichtigung der Dissoziation somit zu ~ 540 bestimmen. Dies entspricht nicht der Formel $(CH_3)_2NJ$ (Mol.-Gew. 171), sondern annähernd der Zusammensetzung $[C_6H_{14}N_3]J_3$ (Mol.-Gew. 508); der zu hohe Wert ist durch unvollständige Dissoziation des Salzes bedingt.

Reaktionen

Reduktion mit wäßr. Na_2S -Lösung führt zu farblosem $[C_6H_{14}N_3]J$, das sich durch wäßr. J_2/KJ -Lösung wieder in $[C_6H_{14}N_3]J_3$ überführen läßt.

Bei der Reduktion mit SO_2 und anschließender alkalischer Hydrolyse läßt sich $(CH_3)_2NH$ als Toluolsulfonamid nachweisen.

Bei der alkalischen Hydrolyse ohne vorherige Reduktion entsteht das gelbe, IR-spektroskopisch identifizierbare Addukt $[(CH_3)_2NJ]_2 \cdot J_2$ ³⁾. Offenbar reagiert hierbei primär gebildetes $(CH_3)_2NH$ sekundär mit dem Jod des Trijodids.

⁶⁾ *N. L. Paddock und H. T. Searle*, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.* **1**, 350 (1959).

Spektren

Das *UV-Spektrum* (Beckman DK 1, Äthanol) zeigt die für Trijodide typischen Maxima bei 359 und 292 m μ . Letzteres findet sich als Schulter neben einer Bande des Kations [C₆H₁₄N₃]⁺ bei 273 m μ , die auch im Spektrum der mit Na₂S reduzierten Substanz (s.o.) und des [C₆H₁₄N₃]Cl⁴⁾ auftritt.

Im *IR-Spektrum* von 33 bis 3600/cm (Beckman IR 10/11, KBr-Preßling/Nujolsuspension) treten neben den charakteristischen Banden des Kations oberhalb 350/cm, die auch bei der reduzierten Substanz (s.o.) und beim [C₆H₁₄N₃]Cl⁴⁾ wiederkehren, die für Trijodide typischen Banden bei 140 und 109/cm auf. Zwei schwache Banden finden sich noch bei 75 und 62/cm. Die für (CH₃)₂NJ charakteristischen Absorptionen³⁾ sind nicht beobachtbar.

Das *¹H-NMR-Spektrum* (Varian A-60A, innerer Standard TMS, Aceton-d₆ als Lösungsmittel) entspricht mit seinen drei Signalen bei τ 6.64 (s, 6H), 6.55 (s, 6H) und 1.41 (s, 2H) dem von [C₆H₁₄N₃]J (τ 6.77 (s, 6H), 6.67 (s, 6H) und 1.51 (s, 2H), Methanol-d als Lösungsmittel) und ist dem des Dimethylformamids⁷⁾ vergleichbar (τ 7.12 (s, 3H), 7.03 (s, 3H) und 1.88 (s, 1H), Chloroform-d als Lösungsmittel). Das Signal bei kleinem τ -Wert kennzeichnet einen Aldehyd bzw. in diesem Falle ein Azomethin ($-\text{CH}=\text{N}- \leftrightarrow =\text{CH}-\text{N}=\text{}$), was auch mit der im IR-Spektrum bei 1610/cm auftretenden Bande in Einklang steht. Die Aufspaltung des Signals der Methylprotonen bedeutet, daß die sechs Protonen einer Dimethylaminogruppe wegen der um die $\text{>N}-\text{CH}=\text{}$ \leftrightarrow $\text{>N}^+=\text{CH}-$ -Achse behinderten Drehbarkeit nicht äquivalent sind. Diese (und die übrigen besprochenen) Ergebnisse führen zur Strukturformel **1**.

⁷⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolery, NMR-Spectra Catalogue, Varian Associates, Palo Alto 1962, S. 39.