

Herbert W. Roesky

Lineare und cyclische Chlorphosphazene

Aus den Chemischen Instituten der Universität Frankfurt/M.

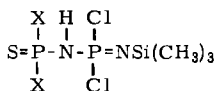
(Eingegangen am 3. Dezember 1971)

Über die Darstellung linearer Chlorphosphazene (2–5) mit siliciumorganischen Substituenten wird berichtet. Aufgrund von ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren werden ihre Strukturen diskutiert. Die siliciumorganischen Derivate reagieren mit Phosphorpentachlorid zu kovalenten Polychlorphosphazenen. $\text{SPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3) kann thermisch unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zu einem neuen cyclischen Phosphazen (6) abgebaut werden. Analysen, IR- und Massenspektren stützen die Strukturen der neuen Verbindungen.

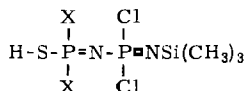
Linear and Cyclic Chlorphosphazenes

The preparation of linear chlorophosphazenes (2–5) with siliconorganic substituents is described. On the basis of ^1H - and ^{31}P n.m.r. spectra their structures are discussed. The siliconorganic derivatives react with phosphorus pentachloride to give covalent polychlorophosphazenes. $\text{SPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (3) is decomposed under evolution of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and formation of a new cyclic phosphazene (6). Analytical data, i.r. and mass spectra support the structures of the new compounds.

Anhand von ^{31}P - und ^1H -NMR-Untersuchungen konnten wir zeigen, daß in den Verbindungen $\text{S}=\text{PX}_2-\text{N}=\text{PCl}_2\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1) ($\text{X} = \text{F}$ und/oder Cl) eine Wechselwirkung zwischen dem Proton am Stickstoff und dem Phosphoratom der Thiophosphorylgruppe auftritt. Das dem Stickstoffatom unmittelbar benachbarte Phosphoratom zeigt dagegen keine Kopplung mit dem Proton¹⁾. Ersetzt man das Proton durch eine Methylgruppe, so wird eine Wechselwirkung mit dem benachbarten Phosphoratom beobachtet. Das unterschiedliche Verhalten deutet auf eine Raumkopplung zwischen dem Thiophosphorylphosphor und dem Aminproton hin. Denkbar wäre auch, daß das Proton zum anderen Stickstoff- (1a) oder Schwefelatom (1b) wandert.



1a



1b

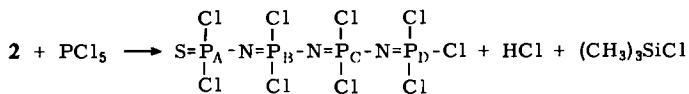
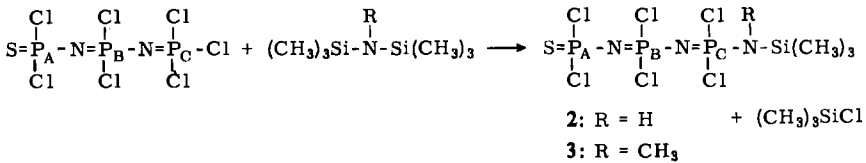
Die Struktur 1a ist mit den ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektren nicht in Einklang zu bringen. Einmal ist nicht erklärbar, warum das Proton in diesem Falle nur mit den Thiophosphorylatomen koppelt, und zum anderen sind die ^{31}P - ^{31}P -Kopplungskonstanten für ein derartiges System um eine Zehnerpotenz zu groß²⁾. Der Struktur-

¹⁾ H. W. Roesky, L. F. Grimm und E. Niecke, Z. anorg. allg. Chem. 385, 102 (1971).

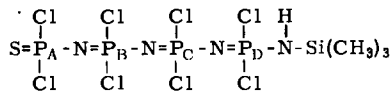
²⁾ H. W. Roesky und L. F. Grimm, Chem. Ber. 103, 3114 (1970).

vorschlag **1b** würde diesen Kernresonanzdaten genügen. Jedoch wird im IR-Spektrum keine S–H-Valenzschwingung beobachtet. Zwangsläufig stellt sich aus diesen Überlegungen die Frage: Was passiert, wenn die Phosphazenenkette verlängert wird?

Dazu haben wir die Silazanderivate mit Phosphorpentachlorid umgesetzt und erhielten das schon auf anderem Wege hergestellte Diphosphazen^{1,3)}. Diese Verbindung reagiert mit Hexamethyl- oder Heptamethyldisilazan zu den gewünschten Produkten **2** und **3**. **2** dient als Ausgangssubstanz, um die Verbindung **4** herzustellen. Sie wird erneut mit Hexamethyldisilazan umgesetzt, um ein weiteres Silazan **5** zu erhalten.

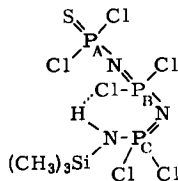


4

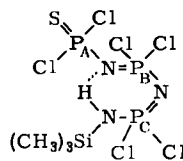


5

Überraschenderweise stellten wir aus den ³¹P-NMR-Spektren fest, daß in **2** eine Wechselwirkung zwischen dem Phosphoratom P_B und in **5** eine Kopplung zwischen dem Phosphoratom P_C und dem NH-Proton erfolgt. Dies bedeutet, daß unabhängig von der Länge der Phosphazenenkette stets eine Wechselwirkung mit dem übernächsten Phosphoratom stattfindet. Am einfachsten läßt sich dies durch die Annahme einer cyclischen Struktur erklären, wobei das Proton als Brückenatom auftritt. Grundsätzlich wäre eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Chlor- (**2a**) oder Stickstoffatom (**2b**) denkbar.



2a



2b

³⁾ M. Becke-Goehring und W. Lehr, Z. anorg. allg. Chem. **325**, 287 (1963).

^{31}P -NMR-Daten von **1**, **2** und **5** (in Substanz, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure)

	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)			$J_{\text{P-P}}$ (Hz)			$J_{\text{H-P}}$ (Hz)	
	P_A	P_B	P_C	P_D	AB	AC	BC	BD CD
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}_\text{A}-\text{N}=\text{P}_\text{B}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	-33.0	-1.1			9.5			7.5
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}_\text{A}-\text{N}=\text{P}_\text{B}-\text{N}=\text{P}_\text{C}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	-31.9	+20.4	-6.9		4.5	2.5	31	7.5
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{S}=\text{P}_\text{A}-\text{N}=\text{P}_\text{B}-\text{N}=\text{P}_\text{C}-\text{N}=\text{P}_\text{D}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} $	-31.1	+22.0	+15.1	-8.3	6	-	38.5	5 34.2

In beiden Fällen entsteht ein ringförmiges Phosphazen. Da erfahrungsgemäß die Wechselwirkung in einem $P=N-P$ -System größer ist als beim $P-N-P$ -Gerüst²⁾, sollte entsprechend die $^1H-^{31}P$ -Kopplungskonstante bei einem $H \cdots N=P$ -Teil größer sein als bei einem $H-N-P$ -Teil. Diese Überlegungen stimmen mit dem Strukturvorschlag **2b** sehr gut überein und erklären die gefundenen Werte in der Tabelle. Ein cyclischer Aufbau unter Betätigung zweier Moleküle wäre ebenfalls denkbar.

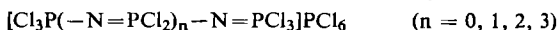
Die Elektronenakzeptorwirkung des Aminprotons macht sich in einer Frequenzverschiebung nach niederen Feldstärken des koppelnden Phosphoratoms bemerkbar. So ist in **1** das Phosphoratom der Thiophosphorylgruppe weniger abgeschirmt als in den Verbindungen **2** und **5**. Ähnlich verhält sich das Phosphoratom P_B in **2**. Es ist gegenüber P_B in **5** merklich zu niederen Feldstärken verschoben. Diese Abhängigkeit bestätigt sich ebenfalls für P_C in **5**. Aus der Schrägbeziehung der Tabelle ersieht man, daß mit zunehmender Kettenlänge sich das Signal des Phosphoratoms, welches dem Aminstickstoff benachbart ist, nach niederen Feldstärken verschiebt. Völlig anders verhalten sich die methylsubstituierten Derivate. Hier beobachtet man stets eine Wechselwirkung zwischen dem benachbarten Phosphoratom und den Protonen der Methylgruppe. Eine Raumkopplung konnte hier nicht festgestellt werden.

Im $SP_A F_2 N=P_B Cl_2 NHSi(CH_3)_3$ und im $SP_A FCIN=P_B Cl_2 NHSi(CH_3)_3$ beobachtet man ebenfalls eine P_A-H -Kopplung und zusätzlich eine Kopplung der Fluoratome mit dem Aminproton, während keine $P-H$ -Wechselwirkung zum benachbarten Phosphoratom P_B auftritt¹⁾. Dieses Beispiel zeigt besonders eindrucksvoll die Raumkopplung. In Molekülen mit einer $P-N=PF_2NH$ -Gruppe konnte keine $P-H$ -Kopplung gefunden werden⁴⁾. Dies kann man dadurch erklären, daß mit zunehmendem Ionencharakter der Bindung die Kopplungskonstante kleiner wird. $SPFCINHSi(CH_3)_3$ ergibt eine Kopplung des Protons mit dem benachbarten Phosphoratom von 4.6 Hz und eine $H-F$ -Kopplung von 2 Hz. Die $P-H$ -Kopplungskonstante zum benachbarten Phosphoratom ist danach merklich kleiner als diejenige, die durch Raumkopplung entsteht. Charakteristisch ist auch hier, daß der ionische Anteil des Protons vom $SPFCINHSi(CH_3)_3$ zum $SPF_2NHSi(CH_3)_3$ zunimmt und dadurch in der letzten Verbindung keine $H-F$ - und $H-P$ -Kopplung mehr auftritt⁵⁾.

Die Abbild. zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum des linearen Triphosphazens **4**. Die Struktur ergibt sich im wesentlichen aus $J_{P_C P_D} / \Delta_{P_C P_D}$ und $J_{P_B P_C} / \Delta_{P_B P_C}$. Die Quotienten liegen im Bereich von 0.03–0.20.

2 und **5** sind nicht beständig und zersetzen sich auch in geschlossenen Gefäßen sehr langsam.

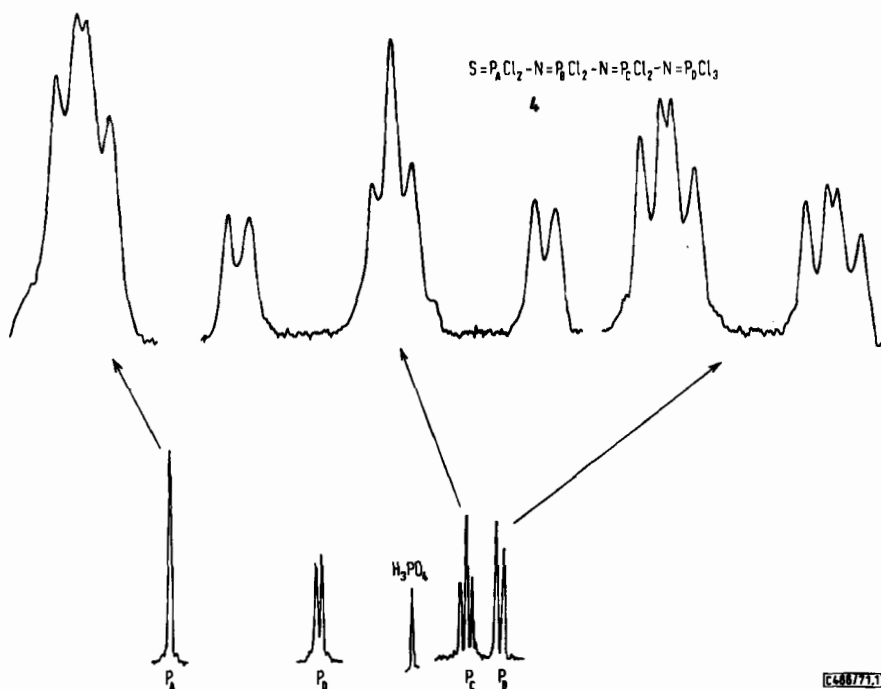
Alle bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von cyclischen Phosphazenen gehen von Phosphorpentachlorid und Ammoniumchlorid oder Ammoniak aus^{6–8)}, die in einem indifferenten Lösungsmittel umgesetzt werden. Als Zwischenprodukte entstehen dabei salzartige Hexachlorophosphate folgender Zusammensetzung:



⁴⁾ H. W. Roesky, W. Grosse Böwing und E. Niecke, Chem. Ber. **104**, 653 (1971).

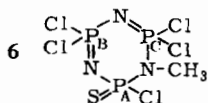
⁵⁾ H. W. Roesky und H. Beyer, Chem. Ber. **102**, 2588 (1969).

⁶⁾ R. Schenk und G. Römer, Ber. dtsch. chem. Ges. **57B**, 1343 (1924).



^{31}P -NMR-Spektrum des Triphosphazens 4
(Übersichtsspektrum in Substanz, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure, aufgelöstes Spektrum 30proz. Lösung in CH_2Cl_2)

Beim Erwärmen in Gegenwart von Ammoniak werden diese Verbindungen in cyclische Phosphazene übergeführt. Es war deshalb naheliegend, die kovalenten Phosphazene ebenfalls zu erhitzen, um zu neuen cyclischen Phosphazenen zu gelangen. Dazu haben wir 3 im Ölpumpenvakuum thermisch zersetzt und erhielten unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung die cyclische Verbindung 6.



6 ergibt im Massenspektrum als höchste Masse die Molekül-Ionen des Ringes im entsprechenden Isotopenverhältnis für m/e 361, 359, 357. Die weitere Fragmentierung verläuft hauptsächlich unter Ringöffnung. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren sind mit der angegebenen Struktur in Einklang. Das Methylprotonen-Signal ist durch die benachbarten Phosphoratome in zwei Dubletts aufgespalten, $J_{\text{H-P}_A} = 12.6$ und $J_{\text{H-P}_C} = 15.6$ Hz. Das Zentrum liegt bei $\delta_{\text{H}} -3.73$ ppm (gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$).

- 7) S. Pantel und M. Becke-Goehring, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, Bd. X, Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1969.
8) G. Wunsch, R. Schiedermaier, V. Kiener, E. Fluck und G. Heckmann, Chemiker-Ztg. 94, 832 (1970).

Die Signale von P_A und P_C haben im ^{31}P -NMR-Spektrum Multiplettstruktur. Das Phosphoratom B dagegen ergibt nur Kopplungen zwischen den Phosphorkernen, und es entstehen vier Linien gleicher Intensität. Aus dem Spektrum ergeben sich folgende P-P-Kopplungen: $J_{P_B-P_A} = 23$, $J_{P_B-P_C} = 45$, $J_{P_A-P_C} = 3.4$ Hz. Da die Größe der Kopplungskonstanten zwischen zwei Kernen im wesentlichen von deren Abstand und dem Charakter der Bindung abhängt⁹⁾, steht die oben angegebene Struktur in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Man kann danach erwarten, daß die P-N-Abstände im Ring nicht gleich groß sein werden.

Diese Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Herrn Dr. E. Niecke, Göttingen, danke ich für die Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Arbeitsbedingungen, verwendete Meßgeräte und Meßverfahren wurden ausführlich unter I. c.¹⁾ mitgeteilt. Für die IR-Spektren werden die Substanzen aufgeschmolzen und zwischen KBr-Platten aufgenommen. Abweichungen davon werden im Text mitgeteilt. Für die NMR-Aufnahmen diente $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ bzw. 85proz. Phosphorsäure als ext. Standard. Kristalline Verbindungen werden aufgeschmolzen oder in CH_2Cl_2 gelöst. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte nach Literaturangaben¹⁾.

Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Darstellung der Verbindungen 2, 3 und 5: 0.5 Mol der Trichlorphosphoranylidin-Verbindung $\text{SPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3$ bzw. 4 werden in einen 1-l-Zweihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr gegeben. Aus dem Tropftrichter läßt man langsam unter Rühren 0.5 Mol Hexamethyl- oder Heptamethyldisilazan zutropfen. Durch gelegentliches Kühlen mit Wasser wird darauf geachtet, daß die Reaktionstemp. nicht über 50° ansteigt. Nach dem Zutropfen wird das entstandene Trimethylchlorsilan i. Vak. abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kristallisieren die Verbindungen beim Kühlen mit Eis aus.

2.2.4.4.6.6-Hexachlor-1-trimethylsilyl-6-thioxo-1.3.5-triaza-2.4.6-triphospha(V)-hexadien-(2.4) (2): Aus $\text{SPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, Ausb. 91%, Schmp. $47-48^\circ$ (aus CH_2Cl_2).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{SSi}$ (453.9) Ber. C 7.94 H 2.22 Cl 46.86 N 9.26 P 20.47
Gef. C 7.8 H 2.1 Cl 47.9 N 9.2 P 20.8

IR: 3170 st, 2950 s, 1528 s, 1260 sst, 1100 s, 1032 st, 847 sst, 786 m, 760 st, 660 st, 565 sst, 532 m, 515 st, 483 s, 460 m, 420/cm s.

^1H -NMR: $\delta_{\text{NH}} -5.47$, $\delta_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} -0.8$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 7.5$ Hz.

^{31}P -NMR: $\delta_{P_A} -31.9$, $\delta_{P_B} +20.4$, $\delta_{P_C} -6.9$ ppm, $J_{P_A-P_B} = 4.5$, $J_{P_B-P_C} = 31$, $J_{P_A-P_C} = 2.5$ Hz.

2.2.4.4.6.6-Hexachlor-1-trimethylsilyl-6-thioxo-1-methyl-1.3.5-triaza-2.4.6-triphospha(V)-hexadien-(2.4) (3): Aus $\text{SPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Ausb. 94%, gelbes Öl.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{SSi}$ (468.0) Ber. C 10.27 H 2.58 P 19.86 S 6.85
Gef. C 9.9 H 2.5 P 18.7 S 6.9

⁹⁾ H. Dreeskamp und E. Sackmann, Z. physik. Chem. **34**, 273 (1962).

IR: 2950 s, 2895 s, 1433 m, 1270 sst mit Sch 1210, 1075 st, 936 st, 845 sst, 776 m, 762 m, 667 st, 573 sst, 510 st, 455/cm m.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{CH}_3 - 3.33$, $\delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - 0.83$ ppm, $J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 22.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta\text{P}_\text{A} - 29.4$, $\delta\text{P}_\text{B} + 20.4$, $\delta\text{P}_\text{C} - 10.9$ ppm, $J_{\text{P}_\text{A}\text{-P}_\text{B}} = 12.0$, $J_{\text{P}_\text{A}\text{-P}_\text{C}} = 4.2$, $J_{\text{P}_\text{B}\text{-P}_\text{C}} = 30.5$ Hz.

2.2.4.4.6.6.8.8-Octachlor-1-trimethylsilyl-8-thioxo-1.3.5.7-tetraaza-2.4.6.8-tetraphospha(V)-octatrien-(2.4.6) (5): Aus **4** und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, Ausb. 90%, Schmp. 39–41°.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Cl}_8\text{N}_4\text{P}_4\text{SSi}$ (569.8) Ber. C 6.32 H 1.77 S 5.63 P 21.74

Gef. C 6.2 H 1.7 S 5.6 P 21.9

IR: 3195 st, 2960 s, 1532 s, 1280 sst, 1105 m, 1035 st, 840 sst, 800 st, 752 st, 670 st, 585 sst, 512 st, 460/cm m.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{NH} - 5.78$, $\delta\text{Si}(\text{CH}_3)_3 - 0.83$ ppm, $J_{\text{H-P}} = 8.5$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$: $\delta\text{P}_\text{A} - 31.1$, $\delta\text{P}_\text{B} 22.0$, $\delta\text{P}_\text{C} 15.1$, $\delta\text{P}_\text{D} - 8.4$ ppm, $J_{\text{P}_\text{A}\text{-P}_\text{B}} = 6.0$, $J_{\text{P}_\text{B}\text{-P}_\text{C}} = 38.5$, $J_{\text{P}_\text{B}\text{-P}_\text{D}} = 5.0$, $J_{\text{P}_\text{C}\text{-P}_\text{D}} = 34.2$ Hz.

1.1.1.3.3.5.5.7.7-Nonachlor-7-thioxo-2.4.6-triaza-1.3.5.7-tetraphospha(V)-heptatrien-(1.3.5) (4): 0.2 Mol **2** werden mit 0.2 Mol PCl_5 in 60 ccm CCl_4 unter Rühren umgesetzt. Anschließend wird leicht erwärmt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört, dann das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der ölarartige Rückstand in Portionen zu 25 ccm i. Ölpumpenvak. destilliert. Sdp._{0.01} 212–214°, Schmp. 34–35°.

$\text{Cl}_9\text{N}_3\text{P}_4\text{S}$ (517.1) Ber. Cl 61.71 N 8.13 P 23.96 S 6.20

Gef. Cl 62.3 N 8.1 P 23.8 S 5.7

IR: 1350–1250 sst, 1100 s, 850 m, 800 st, 758 st, 667 st, 600 sst mit Sch 580, 515 st, 475 m, 455 m, 385/cm m.

$^{31}\text{P-NMR}$ (Das aufgelöste Spektrum wird unter interner Protonenstabilisierung vermessen): $\delta\text{P}_\text{A} - 30.6$, $\delta\text{P}_\text{B} 21.2$, $\delta\text{P}_\text{C} 15.6$, $\delta\text{P}_\text{D} - 7.4$ ppm, $J_{\text{P}_\text{C}\text{-P}_\text{D}} = 32.6$, $J_{\text{P}_\text{B}\text{-P}_\text{C}} = 37.0$ Hz.

2.4.4.6.6-Pentachlor-2-thioxo-1-methyl-1.3.5.2.4.6-triazatriphosphor(V)in (6): 0.1 Mol **3** werden in einen Sublimationsapparat gegeben und i. Ölpumpenvak. innerhalb von 24 Std. auf ungefähr 100° erhitzt. Anschließend steigert man die Temp. langsam auf 170°. Unter lebhafter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung scheiden sich am Kühlfinger helle Kristalle ab. Sie werden durch wiederholte Sublimation i. Ölpumpenvak. bei 100° gereinigt. Ausb. 35%, Schmp. 100–102°.

$\text{CH}_3\text{Cl}_5\text{N}_3\text{P}_3\text{S}$ (359.3) Ber. C 3.34 H 0.84 Cl 49.34 N 11.70 P 25.86 S 8.92

Gef. C 3.4 H 1.0 Cl 49.1 N 11.6 P 25.8 S 9.1

IR (in Nujol und KBr von 4000–1200/cm): ≈ 3000 s, 2935 s, 1440 s, 1243 sst, 1190 sst, 1058 st, 885 st, 858 st, 798 s, 712 st, 605 sst, 580 m, 566 m, 522 m, 512 m, 470 st, 450/cm s.

$^1\text{H-NMR}$ (30proz. in CH_2Cl_2): $\delta\text{H} - 3.73$ ppm, $J_{\text{H-P}_\text{A}} = 12.6$, $J_{\text{H-P}_\text{C}} = 15.6$ Hz.

$^{31}\text{P-NMR}$ (30proz. in CH_2Cl_2): $\delta\text{P}_\text{A} - 38.6$, $\delta\text{P}_\text{B} - 12.9$, $\delta\text{P}_\text{C} - 24.5$ ppm, $J_{\text{P}_\text{A}\text{-P}_\text{B}} = 23.0$, $J_{\text{P}_\text{B}\text{-P}_\text{C}} = 45$, $J_{\text{P}_\text{A}\text{-P}_\text{C}} = 3.4$ Hz.

[466/71]