

Notiz zum Verlauf der Phosphor(III)-chlorid-Ammonolyse: 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-trihydrido-1λ⁵,3λ⁵,5λ⁵-cyclo- tri(phosphazen)¹⁾

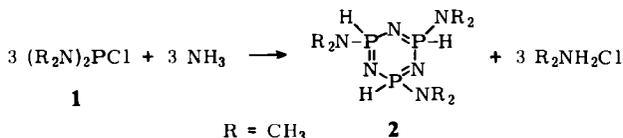
Alfred Schmidpeter* und Henno Roßknecht²⁾

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 9. April 1974

Bereits in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts haben *Rose*³⁾, *Liebig* und *Wöhler*⁴⁾ und später andere⁵⁾ die Ammonolyse von PCl_3 untersucht und daraus nach dem Erhitzen des Rohprodukts hochkondensierte Imide und Nitride des höherwertigen Phosphors (PN_2H , P_4N_6) erhalten. Dagegen liefert die Ammonolyse bei tiefer Temperatur^{6,7)} Substitutionsprodukte, die nicht oder vereinzelt wenig kondensiert sind ($\text{P}(\text{NH}_2)_3$, $\text{P}(\text{NH})\text{NH}_2$), und in denen die Oxidationsstufe +3 des Phosphors erhalten ist. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich unter Abspalten von NH_3 und PH_3 ⁷⁾; unter gleichzeitiger weiterer Kondensation tritt also Redoxdisproportionierung ein. Dabei muß Wasserstoff vom Stickstoff auf den Phosphor übertragen werden. Jedoch fehlt bislang jede Angabe über Zwischenstufen dieser sicher sehr komplexen Zersetzungsreaktion und auch jede Vorstellung über ihren Verlauf.

Wir haben nun Chlorbis(dimethylamino)phosphin (**1**) als „amino-vorsubstituiertes PCl_3 “ bei -70°C in Äther mit überschüssigem NH_3 umgesetzt und dabei in bis zu 55proz. Ausbeute (bezogen auf den eingesetzten Phosphor) das 1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-trihydrido-1λ⁵,3λ⁵,5λ⁵-cyclotri(phosphazen) (**2**) erhalten.



Ein gewisser Anteil **1** geht bei der Synthese als Tris(dimethylamino)phosphin verloren:



Bei der Ammonolyse von **1** wird die Cl/NH_2 -Substitution offenbar von einer dimethylamineliminierenden Kondensation begleitet. In der dabei entstehenden Gruppierung $\text{P}-\text{NH}-\text{P}$ ist die NH -Acidität soweit gesteigert, andererseits die Basizität des aminosubstituierten

- 1) 51. Mitteil. über Phosphazene. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. — 50. Mitteil.: H. Roßknecht, W. P. Lehmann und A. Schmidpeter, Phosphorus, im Druck.
- 2) Neue Adresse: Staatl. Institut für Seenforschung und Seenbewirtschaftung, D-7994 Langenargen/Bodensee.
- 3) H. Rose, Pogg. Ann. **28**, 529 (1833) [C. **1833**, 719].
- 4) J. Liebig und F. Wöhler, Ann. Pharm. **11**, 139 (1834).
- 5) H. Moureu und G. Wetrot, C. R. Acad. Sci. **201**, 1381 (1935).
- 6) C. Hugot, C. R. Acad. Sci. **141**, 1235 (1905).
- 7) M. Becke-Goehring und J. Schulze, Chem. Ber. **91**, 1188 (1958).

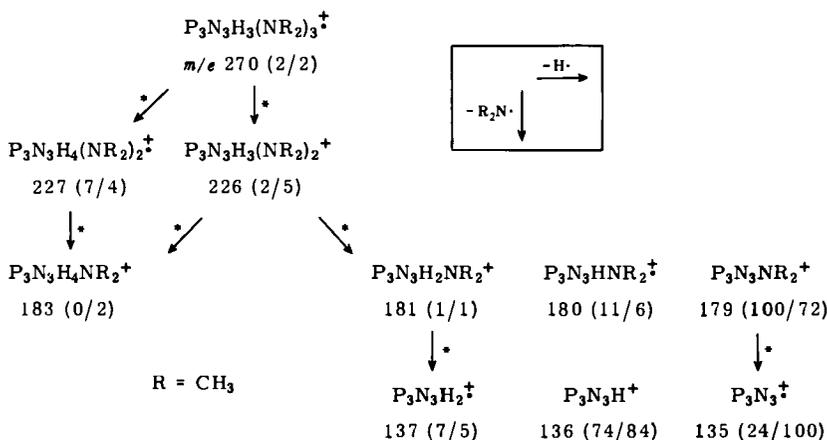
Phosphin-Phosphors hoch genug, daß es zur Protonenverschiebung auf den Phosphor kommt. Daß dabei das Bindungsgefüge des Cyclotri(phosphazen)-Rings zustandekommt, mag die Umlagerung begünstigen.

Die Bildung von **2** steht im Einklang mit der bei entsprechend substituierten Aminophosphinen beobachteten Prototropie zum PH-Phosphazen⁸⁾ und entspricht vor allem auch der kürzlich aufgefundenen Bildung von P-Monohydrido-cyclotri(phosphazenen)⁹⁾ und -triaza-phosphorinen¹⁰⁾.

Wir nehmen an, daß auch das bei der Ammonolyse von PCl_3 auftretende „Phosphorimid“-amid ($\text{P}(\text{NH})\text{NH}_2$, s. o.) und das -diäthylamid⁷⁾ nicht als solche, d. h. in der NH-Form, sondern in der dazu prototropen Form, d. h. als Hydrido-aminophosphazene vorliegen.

Die Struktur der Verbindung **2** wird durch die Spektren gesichert: Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}): ν_{PH} 2290 m; ν_{PN} 1242 sst, 1175 sst. — ^{31}P -NMR¹¹⁾: $\delta = +3.3$ ppm, linienverbreitertes Dublett, $^1J_{\text{PH}}$ 553 Hz. — ^1H -NMR¹¹⁾: $\delta(\text{PH}) = -6.96$ ppm, $[\text{AX}]_3$ -Multiplett mit dominierender Dublettaufspaltung, $|^1J_{\text{PH}} + 2^3J_{\text{PNPH}}| \approx ^1J_{\text{PH}}$ 556 Hz. $\delta(\text{CH}_3) -2.57$ und -2.54 ppm, symmetrische Multipletts, Aufspaltung $\approx J_{\text{PNCH}}$ 12.7 und 13.6 Hz, sowie -2.58 ppm, Dublett, J_{PNCH} 9.5 Hz. Die drei CH_3 -Signale sind überlagert und stehen im ungefähren Intensitätsverhältnis 6:2:1. Sie werden als X-Signale angenäherter $[\text{AX}_6]_3$ -, $[\text{AX}_6]_2$ - und AX_6 -Spinsysteme aufgefaßt und versuchsweise den einheitlichen Dimethylaminogruppen der *cis*- und den unterschiedlichen der *trans*-Form von **2** zugeordnet.

Im Massenspektrum treten keine Peaks für $m/e > 270$ auf. Im m/e -Bereich 270 bis 135 besteht es aus dem Peak des Molekül-Ions und den Peaks der daraus durch Abspaltung von $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^*$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und von Wasserstoff entstehenden Fragmente mit intaktem Sechsring-Gerüst bis hin zu den besonders stabilen Ionen $\text{P}_3\text{N}_3\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) und P_3N_3^+ (in Klammern ist die rel. Intensität bei 20 eV/70 eV angegeben; die Zerfallsschritte sind nur insoweit eingetragen, als metastabile Peaks dafür gefunden wurden):



⁸⁾ A. Schmidpeter und H. Roßknecht, *Angew. Chem.* **81**, 572 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 614 (1969).

⁹⁾ A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stry und C. Weingand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 171 (1972).

¹⁰⁾ J. Ebeling, M. Avitabile Leva, H. Stry und A. Schmidpeter, *Z. Naturforsch.* **26B**, 650 (1971).

¹¹⁾ Alle chemischen Verschiebungen δ sind feldaufwärts vom Standard positiv angegeben.

Experimenteller Teil

1,3,5-Tris(dimethylamino)-1,3,5-trihydrido-1λ⁵,3λ⁵,5λ⁵-cyclotri(phosphazen) (2): Unter peinlichem Feuchtigkeitsausschluß werden in eine auf -72°C gekühlte Lösung von 0.5–1.0 mol NH_3 in 100 ml Äther unter Rühren 0.1 mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}\text{Cl}$ in 100 ml Äther getropft. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. wird vom zusammengebackenen Niederschlag abfiltriert und aus dem Filtrat Lösungsmittel und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{P}$ i. Vak. bei Raumtemp. entfernt. Die Ausb. an farblosem, viskosem **2** liegt zwischen 25 und 55%, und zwar umso höher, je größer der NH_3 -Überschuß ist; und je rascher nach dem Auftauen vom Bodenkörper abgetrennt wird.

2 spaltet bei Raumtemp. langsam Dimethylamin ab und kann nicht destilliert werden.

$\text{C}_6\text{H}_{21}\text{N}_6\text{P}_3$ (270.2) Ber. C 26.66 H 7.83 N 31.10 Gef. C 26.34 H 7.76 N 27.54

Die kryoskopische und osmotrische Bestimmung der Mol.-Masse in verschiedenen Lösungsmitteln ergibt unterschiedliche Werte > 600 , für die eine verbindliche Erklärung noch aussteht. Von CCl_4 wird **2** erwartungsgemäß, jedoch erst bei 20°C und auch dann noch zögernd, chloriert. Die Reaktion führt zu einem komplexen Verbindungsgemisch, in dem die völlig chlorierte Stufe $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹²⁾ identifiziert werden kann.

¹²⁾ A. Schmidpeter, C. Weingand und E. Hafner-Roll, Z. Naturforsch. **24B**, 799 (1969).

[137/74]