

Über Phosphazene, LII¹⁾

Disproportionierung von PCl_3 und CH_3PCl_2 bei der Cyclokondensation mit einem Amino-di(phosphazen)

Alfred Schmidpeter* und Heinz Eiletz

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

Eingegangen am 15. Oktober 1974

Unter gleichzeitiger Redoxdisproportionierung schließen CH_3PCl_2 und PCl_3 die NPNPN-Kette von Bis(aminodiphenylphosphor)nitridchlorid **6** zum Sechsring. Es entsteht das 2-Chlor-2-methylcyclotri(phosphazen) **12** bzw. das Spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaen **8** (als Hydrochlorid **7**, $\text{X} = \text{Cl}$). Zwischenstufe der Spirophosphazen-Bildung ist das Chlor-hydrido- λ^5 - oder das λ^3 -Phosphazen **4**, $\text{X} = \text{Cl}$, bzw. **5**. Wesentlich ist, daß die Angliederung des zweiten Rings noch vor der Oxidation des Spirozentrums eingeleitet wird. Die konkurrierende Oxidation mit CCl_4 führt zum gem. Dichlorphosphazen **13**, das nicht mehr weiterreagiert.

Phosphazenes, LII¹⁾

Redox Disproportionation of PCl_3 and CH_3PCl_2 during the Condensation with an Aminodi(phosphazene)

In a condensation and concomitant redox disproportionation CH_3PCl_2 and PCl_3 convert the NPNPN chain of bis(aminodiphenylphosphorus) nitride chloride **6** into six-membered rings. 2-Chloro-2-methylcyclotri(phosphazene) **12** and spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaene **8** (as hydrochloride **7**, $\text{X} = \text{Cl}$) are obtained, respectively. An intermediate of the spirophosphazene formation is the chloro-hydrido- λ^5 - or the λ^3 -phosphazene **4**, $\text{X} = \text{Cl}$, or **5**, respectively. It is of importance, that the second ring starts to form before the spiro center is oxidized. Competing oxidation by CCl_4 leads to the gem. dichlorophosphazene **13**, which enters no further reaction.

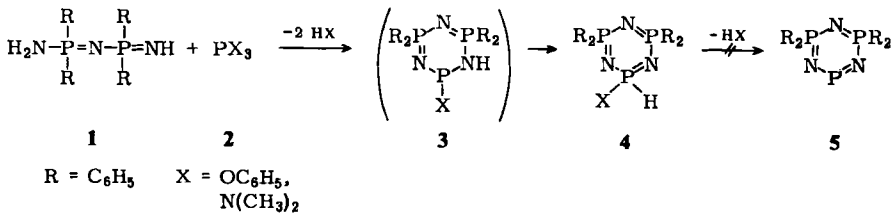
4-Aminobis(diphenyl- λ^5 -phosphazen) (**1**) und andere 4-Aminodi(λ^3 -phosphazene) kondensieren thermisch mit Triphenylphosphit oder Tris(dimethylamino)phosphin **2** über die nicht faßbare Stufe eines Cyclotri(phosphaza)diens **3** hinweg zum 2-Hydridocyclotri(phosphazen) **4**²⁻⁴⁾:

¹⁾ LI. Mittel.: A. Schmidpeter und H. Roßknecht, Chem. Ber. 107, 3146 (1974).

²⁾ A. Schmidpeter und J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 209 (1968).

³⁾ A. Schmidpeter, J. Ebeling, H. Stary und C. Weingand, Z. Anorg. Allg. Chem. 394, 171 (1972).

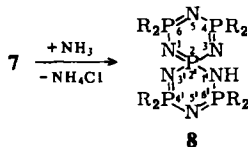
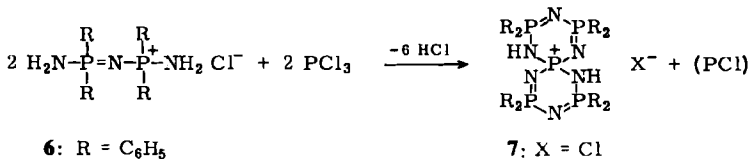
⁴⁾ M. Bermann und J. R. van Wazer, Inorg. Chem. 11, 209 (1972).



Zwei der drei Wasserstoffatome aus **1** werden dabei als HX (Phenol bzw. Dimethylamin) abgespalten, das dritte wird vom Stickstoff auf den Phosphor übertragen. Die Abspaltung einer dritten Molekel HX zum $2\lambda^3,4\lambda^5,6\lambda^5$ -Cyclotri(phosphazen) **5** bleibt aus. Im Gegensatz dazu thermolisieren λ^5 -Phosphorine (λ^5 -Phosphabenzole) in einer reduktiven Eliminierung zu λ^3 -Phosphorinen⁵⁾.

Reaktion mit PCl_3 zum Spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaen

Wir haben nun versucht, die NPNPN-Kette von **1** auch mit PCl_3 zu einem Cyclotri(phosphaza)dien **3** oder Cyclotri(phosphazen) **4** mit $\text{X} = \text{Cl}$ zu kondensieren, die eine reduktive Eliminierung (hier von HCl) zu **5** womöglich leichter eingehen sollten. Dazu wurde das Hydrochlorid von **1** [Bis(aminodiphenyl-phosphor)nitrid-chlorid **6**] mit der äquimolaren Menge Phosphortrichlorid in siedendem Benzol umgesetzt. In einer überraschenden Reaktion entsteht dabei das Hydrochlorid **7** des Spirobi[cyclotri(phosphaza)]pentaens **8**:



Der Phosphor(III) des in die Reaktion eingehenden PCl_3 erleidet dabei eine Redoxdisproportionierung zu Phosphor(V), der als Spirozentrum eingebaut wird, und Phosphor(I), der als gelbes Begleitprodukt anfällt. Wir haben das Spirohydrochlorid **7** inzwischen auch auf zwei anderen, unabhängigen Wegen gezielt dargestellt⁶⁾ und seine Struktur damit auch chemisch gesichert. Mit Ammoniak läßt sich daraus die zugrundeliegende Neutralverbindung **8** freisetzen, mit SbCl_5 läßt es sich in das Hexachloroantimonat **7**, $\text{X} = \text{SbCl}_6$, überführen.

⁵⁾ G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1215.

⁶⁾ A. Schmidpeter und H. Eiletz, *Phosphorus*, im Druck.

Identität und Struktur von **7** und **8** werden durch NMR- und Massenspektrum belegt. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:4. Das Signal des zentralen Phosphors liegt auf Grund seiner Umgebung mit vier Phosphazenen-Stickstoffatomen bei bemerkenswert hohem Feld ⁷⁾ und rückt mit der Protonierung sogar noch weiter feldaufwärts. Das Signal der peripheren, diphenylsubstituierten Phosphoratome liegt im gewohnten Bereich ⁸⁾ und rückt mit der Protonierung zu tieferem Feld.

	$\delta^{31}\text{P}(\text{N}_4)$ (ppm)	$\delta^{31}\text{P}(\text{Ph}_2)$ (ppm)	J_{PNP}
8 ⁹⁾	+7.5	-18.5	11.8 Hz
7 , X = Cl	+12.7	-22.4	9.8 Hz
7 , X = SbCl ₆	+14.3	-24.2	8 Hz

Das Signal des zentralen Phosphors in **8** ist durch die Kopplung mit den übrigen vier Phosphoratomen zum Quintett aufgespalten. Die beobachtete Kopplungskonstante hat die erwartete Größe ¹⁰⁾; mit der Protonierung geht sie etwas zurück. Weder in **7** noch in **8** sind die NH-Protonen hinreichend immobil an einen bestimmten Stickstoff fixiert, um für die NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur die D_{2d} -Symmetrie des Gerüsts zu stören und die Äquivalenz der vier peripheren Phosphoratome aufzuheben.

Das Massenspektrum von **8** (bei 275°C) zeugt außerdem für die Stabilität des spirocyclischen Phosphazengerüsts. Es enthält nämlich im wesentlichen nur die Signale der einfach und zweifach geladenen Ionen des intakten und des um ein Wasserstoffatom reicheren oder ärmeren Moleküls. Sie machen zusammen bereits 73% der Gesamtintensität aus. Weitere 14 und 2% entfallen auf Fragment-Ionen, in denen das Molekül eine bzw. zwei Phenylgruppen verloren hat.

Vergleichsversuche zum Reaktionsablauf

Die aufgefundene Reaktion beinhaltet insgesamt die Schließung zweier Cyclophosphazenen-Ringe durch ein Phosphor(III)-Atom und dessen Oxidation durch einen zweiten Phosphor(III) im Verlaufe dieser Ringschlüsse. Damit stellt sich zum Reaktionsgeschehen zunächst die Frage, in welchem Stadium der Spirocyclenbildung die Oxidation eintritt.

Eine vorgelagerte Redox-Disproportionierung des PCl_3 kommt nicht in Betracht. Man kennt eine solche zwar bei Fluorosphininen, nicht aber für Chlorphosphine oder PCl_3 ¹¹⁾. Dagegen erscheint die Oxidation des zunächst entstehenden Cyclotri(phosphaza)-diens **3** oder Hydridocyclotri(phosphazens) **4** mit X = Cl durch ein zweites Mol PCl_3 denkbar. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit haben wir **6** auch mit Methylchlor-

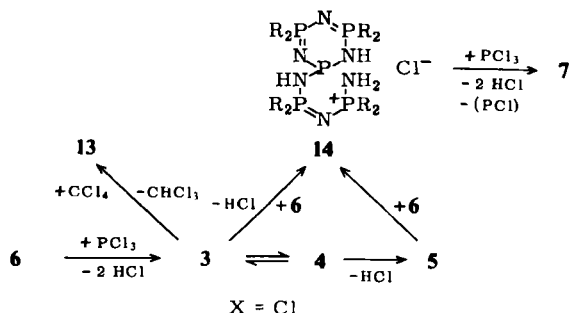
⁷⁾ A. Schmidpeter und K. Schumann, Z. Naturforsch. **25 B**, 1364 (1970).

⁸⁾ H. R. Allcock, Phosphorus Nitrogen Compounds, Tabellen 3.16 und 3.17, Academic Press, New York und London 1972.

⁹⁾ Positive $\delta^{31}\text{P}$ -Werte bedeuten eine Verschiebung gegenüber dem H_3PO_4 -Signal zu höherem Feld.

¹⁰⁾ K. Schumann und A. Schmidpeter, Phosphorus **3**, 51 (1973).

¹¹⁾ M. Fild und R. Schmutzler in Organic Phosphorus Compounds (herausgegeben von G. M. Kosolapoff und L. Maier), Bd. 4, S. 101, Wiley-Interscience, New York 1972. Nur mit tertiären Phosphinen gehen Chlorphosphine Redoxreaktionen vom Typ $\text{P}^{\text{III}} + \text{P}^{\text{III}} \rightarrow \text{P}^{\text{V}} + \text{P}^{\text{I}}$ ein: S. F. Spangenberg und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **8**, 1006 (1969).



Um die entwickelte Vorstellung zu überprüfen, wurde die Umsetzung in Gegenwart von CCl_4 wiederholt. Tetrachlorkohlenstoff vermag nämlich Hydridocyclophosphazene **4** rasch zu chlorieren⁶⁾. Tatsächlich enthält das Reaktionsprodukt nun neben **7** auch **13**, und zwar umso mehr, je höher die CCl_4 -Konzentration gewählt wurde. Abermals wird damit deutlich, daß **13** nicht Zwischenstufe bei der Bildung der Spiroverbindung **7** ist, sondern Alternative dazu. Andererseits belegt das Ergebnis, daß **4** (\rightleftharpoons **3**), $\text{X} = \text{Cl}$, Zwischenstufe der Reaktion ist.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Unterstützung, Herrn *J. Högel* für wertvolle Hinweise und den Herren Dr. *K. Schumann*, *K. Blanck*, *Th. v. Criegern* und *U. Türk* für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit Chlorphosphinen wurden unter trockenem Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

4,4,4',6,6,6',6'-Octaphenyl-2,2'-spirobi[cyclotri(λ^5 -phosphaza)]-1,3,5,3',5'-pentaen-hydrochlorid (**7**): 8.2 g (60 mmol) PCl_3 in 250 ml Benzol werden innerhalb von 6 h in eine siedende und gerührte Suspension von 27.1 g (60 mmol) Bis(aminodiphenylphosphor)nitrid-chlorid (**6**) in 1250 ml Benzol getropft. Es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Während weiterer 40 h Rückflußkochen klart die Suspension auf und wird gelb. Nach Abkühlen und Filtrieren wird das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe, ölige Rückstand in 100 ml Acetonitril aufgenommen. Es bildet sich ein kristalliner Niederschlag von 19.2 g rohem, noch gelblichem **7**. Beim Auflösen in Methanol bleiben 0.4 g einer orangeroten pulverigen Substanz zurück. Nach Eindampfen des Methanolfiltrats und Umkristallisieren aus Acetonitril erhält man **7** in farblosen Kristallen, die unscharf bei 240–250°C schmelzen. Reinausb. 15.4 g (57%). Sie läßt sich durch Aufarbeiten der Acetonitril-Mutterlaugen noch etwas erhöhen.

Die Umsetzung kann auch in einem geringeren Lösungsmittelvolumen durchgeführt werden, was aber erfahrungsgemäß eine Ausbeuteminderung zur Folge hat.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +12.7$ ppm (N_4P); -22.4 (Ph_2P); Intensitätsverhältnis 1 : 4.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{P}_5]\text{Cl}$ (893.3) Ber. C 64.51 H 4.74 N 9.40 Gef. C 64.29 H 5.01 N 9.63

Umsetzungen in Gegenwart von CCl_4 : 1.5 g (11 mmol) PCl_3 in 50 ml Benzol werden in eine Suspension von 5.0 g (11 mmol) **6**, a) in 150 ml Benzol und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff, b) in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff, getropft. Nach 45 h Rückflußkochen wird die gelbliche und leicht trübe Lösung filtriert und eingengt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Konzentrats enthält die Signale von

7 und 13 ($\delta^{31}\text{P}$ -Vergleichswerte¹⁶⁾: -16.6 und -19.1 ppm): $\delta = +11.3$ ppm (7, N_4P), -16.2 (13, Cl_2P), -19.2 (13, Ph_2P), -22.6 (7, Ph_2P), a) etwa im Intensitätsverhältnis 1:1:2:4 und b) 1:3:6:4, entsprechend einem 7:13-Molverhältnis von 1:1 bzw. 1:3.

Hexachloroantimonat (7, $\text{X} = \text{SbCl}_6$): 1.7 g (0.2 mmol) 7, $\text{X} = \text{Cl}$, werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und mit einer Lösung von 0.6 g (0.2 mmol) SbCl_5 in 5 ml Methylenchlorid versetzt. Die Suspension wird dabei klar. Sie wird filtriert und eingedampft. Das verbleibende Öl kristallisiert langsam durch. Die nadeligen Kristalle werden aus Methylenchlorid/Äther umgefällt. Schmp. $180-185^\circ\text{C}$.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +14.3$ ppm (N_4P); -24.2 (Ph_2P); Intensitätsverhältnis 1:4.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{P}_5]\text{SbCl}_6$ (1192.3) Ber. C 48.31 H 3.55 N 7.04 Gef. C 48.01 H 3.84 N 6.44

4,4,4',4',6,6,6',6'-Octaphenyl-2,2'-spirobi(cyclotri(λ^5 -phosphaza))-1,3,5,3',5',5'-pentaen (8): In eine Lösung von 1.0 g 7, $\text{X} = \text{Cl}$, in 25 ml Methanol wird unter Rühren und Eiskühlung Ammoniak eingeleitet. Aus dem entstehenden Niederschlag wird 8 mit Acetonitril herausgelöst und daraus umkristallisiert. Ausb. 0.9 g, Schmp. $235-240^\circ\text{C}$.

^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = +7.5$ ppm (Quintett, $J_{\text{PNP}} = 11.8$ Hz, N_4P); -18.5 (Ph_2P), Intensitätsverhältnis 1:4. — Massenspektrum (275°C , 70 eV, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$): $m/e = 858$ [$\text{M}^{(13}\text{C}) + \text{H}$]⁺ (relative Intensität 7%), 857 [$\text{M} + \text{H}$]⁺ und [$\text{M}^{(13}\text{C})$]⁺ (28), 856 M^+ und [$\text{M}^{(13}\text{C}) - \text{H}$]⁺ (80), 855 [$\text{M} - \text{H}$]⁺ (100), 780 [$\text{M}^{(13}\text{C}) - \text{R}$]⁺ (13), 779 [$\text{M} - \text{R}$]⁺ (28), 702 [$\text{M} - 2\text{R}$]⁺ (5), 428.5 $\text{M}^{(13}\text{C})^{++}$ (3), 428 M^{++} und [$\text{M}^{(13}\text{C}) - \text{H}$]⁺⁺ (14), 427.5 [$\text{M} - \text{H}$]⁺⁺ (26), 390 [$\text{M}^{(13}\text{C}) - \text{R}$]⁺⁺ (3), 389.5 [$\text{M} - \text{R}$]⁺⁺ (7), 351 [$\text{M} - 2\text{R}$]⁺⁺ (2), 183 [$(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}$]⁺ (7), 122 $\text{C}_6\text{H}_5\text{PN}^+$ (8), 77 C_6H_5^+ (5), restliche Fragmentensignale zusammen 19%.

$\text{C}_{48}\text{H}_{41}\text{N}_6\text{P}_5$ (856.8) Ber. C 67.28 H 4.82 N 9.81 Gef. C 66.40 H 4.95 N 9.55

2-Chlor-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (12): Eine Lösung von 5.1 g (44 mmol) Methylchlorphosphin in 100 ml Benzol wird innerhalb von 4 h in eine siedende und gerührte Suspension von 10.0 g (22 mmol) 6 getropft. Es entwickelt sich Chlorwasserstoff, und nach 42 h Rückflußkochen hat sich die Ausgangsverbindung bis auf eine leichte Trübung gelöst. Nach Eindampfen der filtrierten Lösung verbleiben 11.0 g eines blaßgelben Öls, das nach den NMR-Spektren ein Gemisch aus 12 und Methylcyclopolyphosphinen (CH_3P), darstellt: ^1H -NMR (CH_2Cl_2): Doppeltriplett $\delta = 2.04$ ppm, $J_{\text{FCH}} = 17.5$, $J_{\text{PNFCH}} = 2.0$ Hz (N_2PCH_3); 7.26 und 7.85 (Multipletts, C_6H_5); sehr breite Multiplettüberlagerung ≈ 1.5 ppm [$(\text{CH}_3\text{P})_n$, Vergleichswert¹⁷⁾ rund 1.5 ppm], Intensitätsverhältnis etwa 3:12:8:3. — ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -16.6$ ppm (Ph_2P); -38.6 (MeClP); -18.5 [überlagerte Signale, $(\text{CH}_3\text{P})_n$, Vergleichswert (CS_2)¹⁸⁾ -21 ppm], Intensitätsverhältnis etwa 2:1:1.

Zum Vergleich wurde 12 auch aus 2-Hydrido-2-methyl-4,4,6,6-tetraphenylcyclotri(λ^5 -phosphazen) (4, $\text{X} = \text{CH}_3$) durch Chlorieren mit CCl_4 hergestellt¹⁹⁾: Die Lösung von 1.7 g 4, $\text{X} = \text{CH}_3$, wird 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein öliger Rückstand, der aus Methylenchlorid/Äther 1.2 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. $220-222^\circ\text{C}$ liefert.

^1H -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -1.97$ ppm (Doppeltriplett, $J_{\text{FCH}} = 17.4$, $J_{\text{PNFCH}} = 2.0$ Hz, CH_3); 7.25 und 7.85 (C_6H_5); Intensitätsverhältnis 3:20. — ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -15.3$ ppm (Ph_2P); -38.4 (MeClP); Intensitätsverhältnis 2:1.

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_3\text{P}_3$ (493.9) Ber. C 60.78 H 4.69 N 8.51 Gef. C 60.00 H 5.07 N 8.62

¹⁶⁾ B. Grushkin, M. G. Sanchez, M. V. Ernst, J. L. McClanahan, G. Ashby und R. G. Rice, Inorg. Chem. 4, 549 (1965).

¹⁷⁾ F. Seel, K. Rudolph und R. Budenz, Z. Anorg. Allg. Chem. 341, 196 (1966).

¹⁸⁾ W. A. Henderson jr., M. Epstein und F. S. Seichter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2462 (1963).

¹⁹⁾ H. Smetana, Zulassungsarbeit, Univ. München 1972.