

Preliminary communication

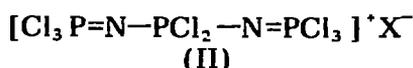
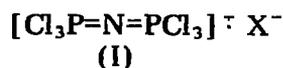
EIN NEUER WEG ZU BIS(PHOSPHINIMINO)PHOSPHONIUMKATIONEN

WERNER WOLFSBERGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Am Hubland (Deutschland)

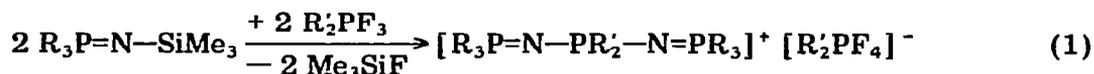
(Eingegangen den 16. Dezember 1974)

Die erstmals von Becke-Goehring et al. [1] dargestellten und in ihrer Struktur erkannten perchlorierten Verbindungen I und II, die bei der Synthese von $(\text{PNCl}_2)_x$ aus PCl_5 und NH_4Cl als Zwischenstufen [2] grosses Inter-



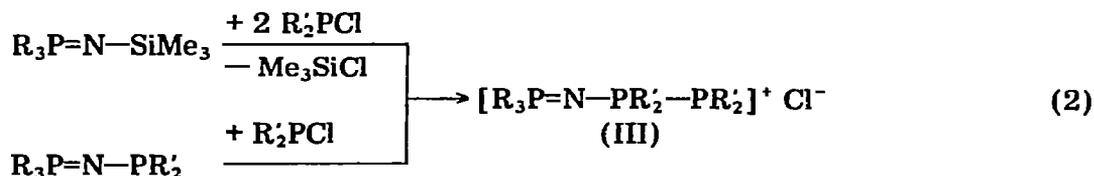
esse beanspruchen ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$ oder PCl_6^-), waren und sind Gegenstand intensiver Untersuchungen [3].

Während zahlreiche organisch substituierte Vertreter vom Typ I ebenfalls seit langem sehr gut bekannt sind [4,5,6], gelang es erst in jüngster Zeit entsprechende Derivate von II zu erhalten, und zwar durch Umsetzung von *N*-silylierten Phosphiniminen mit Phosphor(V)halogeniden [7,8], z.B.:



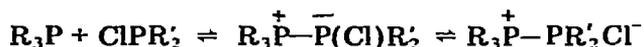
Eigene Experimente haben nun ergeben, dass man sowohl *N*-silylierte Phosphinimine als auch Phosphiniminophosphine mit Diorganochlorphosphinen in Bis(phosphinimino)phosphoniumkationen überführen kann.

Wie bereits früher mitgeteilt [9], erhält man in beiden Fällen zunächst isolierbare, aber thermisch instabile Verbindungen der Struktur III.

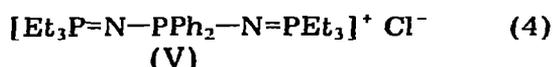
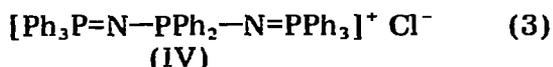


Die thermische Labilität der Verbindungen III war auf Grund der von Ramirez et al. und Sisler et al. [10] durchgeführten Studien über elektrophil-nukleophile Wechselwirkungen zwischen trivalenten Phosphorverbindungen mehr oder minder erwartet worden. Diese Autoren konnten nämlich zeigen, dass die aus Triorganophosphinen und Organochlorphosphinen unter P—P-

Verknüpfung sich bildenden kovalenten oder ionischen Produkte bei Temperaturerhöhung wieder in die Ausgangskomponenten dissoziieren:



Bei der Thermolyse zweier Vertreter der Verbindungsklasse III wurden nun nach Reaktionsgleichungen 3 und 4 neben Tetraphenylbiphosphin und $2[Ph_3P=N-PPh_2-PPh_2]^+ Cl^- \rightarrow Ph_2P-PPh_2 + Ph_2PCl +$



Diphenylchlorphosphin die Bis(phosphinimino)phosphoniumchloride (IV) (Schmp. 231-232°) und (V) (Schmp. 212-213°) erhalten. Die Strukturen von IV und V wurden, abgesehen von Ergebnissen der üblichen analytischen Methoden, vor allem durch die ¹H-breitbandentkoppelten ³¹P-NMR-Spektren gesichert (CDCl₃, H₃PO₄ ext.). Man erhält jeweils ein Dublett (IV: δ(P) - 13.7; V: δ(P) - 36.5) und ein Triplett (IV: δ(P) - 6.3; V: δ(P) - 3.1) im Flächenverhältnis von 2/1 (IV, J(PP) 4.8; V, J(PP) 2.5).

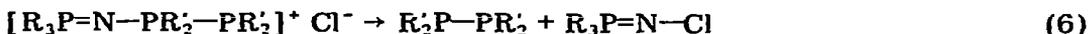
Der etwas komplizierte Thermolyseverlauf kam nicht völlig überraschend, bieten die Phosphoniumionen $[R_3P=N-PR_2-PR_2]^+$ doch dem als Nukleophil wirkenden Cl⁻-Ion bedeutend mehr Angriffsstellen als die einfachen, von Ramirez und Sisler untersuchten Systeme [10].

Die Bildung der identifizierten Thermolyseprodukte lässt sich leicht folgendermassen erklären:

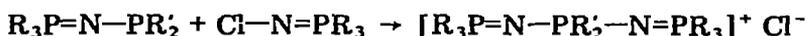
(1) Der nukleophile Angriff des Cl⁻-Ions auf das endständige P^{III}-Atom führt im Sinne einer Umkehrung der zu den Phosphoniumsalzen III führenden Reaktion zu Diorganochlorphosphin (Gl.5).



(2) Der Angriff des Cl⁻-Ions auf das mittelständige P-Atom ergibt ein kovalentes Zwischenprodukt, das sich anschliessend unter Lösen der P-N-Bindung und gleichzeitiger Übertragung des Cl-Atoms von P- auf das N-Atom stabilisiert, wobei es zur Bildung eines Biphosphins kommt (Gl.6)*.



(3) Das nach Gl.5 noch entstehende R₃P=N-PR'₂ reagiert als Nukleophil mit dem nach Gl.6 sich bildenden R₃P=N-Cl unter Knüpfung einer P-N-Bindung ab, die mit einer Dissoziation der N-Cl-Bindung einhergeht.



* Natürlich muss auch ein direkter Angriff des Cl⁻-Ions auf das N-Atom diskutiert werden. Wir halten diesen Schritt für weniger wahrscheinlich, er würde aber letztlich die selben Produkte ergeben.

Auffällig sind die hohen Ausbeuten an IV und V, die in der Grössenordnung von über 80% liegen. Es ist zu vermuten, dass eine durch Variation der Substituenten bedingte Veränderung des elektronischen Systems der Verbindungsklasse III eine Bevorzugung der einen oder anderen Möglichkeit des nukleophilen Angriffs des Cl^- -Ions nach sich ziehen kann. Thermolysereaktionen andersartig substituierter Phosphoniumchloride des Typs III, die allerdings noch nicht vollständig in ihrem Verlauf aufgeklärt sind, scheinen dies zu bestätigen.

Experimentelles

Die Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Die Verbindungen $[\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{PR}'_2-\text{PR}'_2]^+ \text{Cl}^-$ wurden jeweils in einem 50 ml-Rundkolben eingewogen, an eine kleine Destillationsapparatur angeschlossen und dann langsam auf $180-200^\circ$ hochgeheizt. Nach einer Stunde destillierte bei der Verminderung des Druckes auf 0.2 mm Ph_2PCl in die Vorlage über, während an den Wänden der Destillationsapparatur sich Ph_2PPPh_2 in fester Form absetzte. Beide Substanzen wurden durch IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Vergleich identifiziert. Die Kolbenrückstände wurden in 10 ml CH_3CN gelöst. Bei der tropfenweisen Zugabe von 30-40 ml Äther fielen dann die Verbindungen IV und V in kristalliner Form an.

(a) $[(\text{Ph}_3\text{P}=\text{N})_2\text{PPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ (IV). 2.03 g (2.97 mMol) $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_2-\text{PPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ ergaben 0.28 g (1.27 mMol) Ph_2PCl , 0.48 g (1.29 mMol) Ph_2PPPh_2 und 0.96 g (1.24 mMol; 83%*) der Verbindung IV. (Gef.: C, 74.90; H, 5.38; Cl, 4.47; N, 3.37; $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{P}_3$ (773.2) ber.: C, 74.56; H, 5.21; Cl, 4.59; N, 3.62%.) ^1H -NMR (CH_2Cl_2 , int. TMS, negative Vorzeichen bedeuten niedere Feldstärken, bezogen auf den Standard): $\delta(\text{H}_{\text{Ar.}}) - 7.65 - 7.0$ ppm.

(b) $[(\text{Et}_3\text{P}=\text{N})_2\text{PPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ (V). 1.79 g (3.33 mMol) $[\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_2-\text{PPh}_2]^+ \text{Cl}^-$ lieferten 0.33 g (1.50 mMol) Ph_2PCl , 0.56 g (1.51 mMol) Ph_2PPPh_2 und 0.71 g (1.44 mMol; 87%*) der Verbindung V. (Gef.: C, 59.06; H, 8.02; Cl, 7.26; N, 5.80; $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{ClN}_2\text{P}_3$ (485.0) ber.: C, 59.44; H, 8.31; Cl, 7.31; N, 5.78%.) ^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3(\text{P})) - 1.25$; $\delta(\text{CH}_2(\text{P})) - 1.67$; $\delta(\text{H}_{\text{Ar.}}) - 7.80 - 7.22$; $J(^1\text{HC}^{31}\text{P}) 11.8$; $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) 17.9$; $J(^1\text{HCC}^1\text{H}) 7.6$.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit. Dem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. M. Schmidt bin ich für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

* Unter der Annahme berechnet, dass der nukleophile Angriff der Cl^- -Ionen auf das mittel- und das endständige P-Atom genau im Verhältnis von 1/1 erfolgt.

Literatur

- 1 M. Becke-Goehring und W. Lehr, Chem. Ber., 94 (1961) 1591; M. Becke-Goehring, E. Fluck und W. Lehr, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 126; M. Becke-Goehring und W. Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem., 325 (1963) 287; 327 (1964) 128.
- 2 M. Becke-Goehring, Fortschr. Chem. Forsch., 10 (1968) 207; J. Emsley und P.B. Udy, J. Chem. Soc. A, (1970) 3025.
- 3 M. Bermann, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 14 (1972) 1 und dort zitierte Literatur; R.M. Clipsham, J.D. Pulver und M.A. Whitehead, Phosphorus, 3 (1974) 235 und dort zitierte Literatur.
- 4 R. Appel und A. Hauss, Z. Anorg. Allg. Chem., 311 (1961) 290; R. Appel und G. Büchner, Z. Naturforsch. B, 17 (1962) 422; Z. Anorg. Allg. Chem., 320 (1963) 3.
- 5 T.W. Rave, J. Org. Chem., 32 (1967) 3461.
- 6 H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber., 101 (1968) 1271 und dort zitierte Literatur.
- 7 W. Stadelmann, O. Stelzer und R. Schmutzler, Chem. Commun., (1971) 1456; Z. Anorg. Allg. Chem., 385 (1971) 142.
- 8 R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber., 105 (1972) 2492; R. Appel und I. Ruppert, Z. Anorg. Allg. Chem., 406 (1974) 131.
- 9 W. Wolfsberger, Z. Naturforsch. B, 29 (1974) 35; siehe auch H.G. Madersteig, L. Meinel und H. Nöth, Z. Anorg. Allg. Chem., 368 (1969) 254.
- 10 F. Ramirez und E.A. Tsolis, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 7553; J.C. Summers und H.H. Sisler, Inorg. Chem., 9 (1970) 862.