

# Die Reaktion von Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid mit Ammoniak

Von

K. Utvary, V. Gutmann und Ch. Kemenater

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 12. August 1965)

Dimeres Phenylimino-phosphorsäure-trichlorid reagiert mit wasserfreiem, flüssigem  $\text{NH}_3$  in exothermer Reaktion zu  $\{[\text{PhNHP}(\text{NH}_2)_2\text{N}]_2\text{N}\}^+\text{Cl}^-$ . Bei der thermischen Kondensation dieser Verbindung bei  $200^\circ/0,1$  Torr entsteht unter Abspaltung von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Anilin eine Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{PhN})_{1,1}\text{P}_2\text{N}_2(\text{NH})_{1,4}$ .

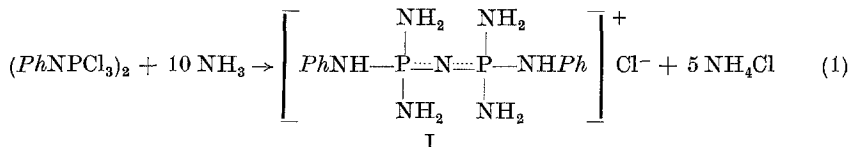
Dimeric phenylimino phosphoric acid trichloride reacts with dry liquid ammonia to  $\{[\text{PhNHP}(\text{NH}_2)_2\text{N}]_2\text{N}\}^+\text{Cl}^-$ . Thermal condensation of this compound at  $200^\circ/0,1$  Torr gives  $(\text{PhN})_{1,1}\text{P}_2\text{N}_2(\text{NH})_{1,4}$  under loss of ammoniumchloride, ammonia and aniline.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde die Reaktion von dimerem Phenylimino-phosphorsäuretrichlorid mit Diäthylamin beschrieben. Dabei entstehen in glatter Reaktion monomere Verbindungen des Typs  $\text{PhN}=\text{PCl}_n(\text{NEt}_2)_{3-n}$ . Bei der Umsetzung der Ringverbindung mit Methylamin erhielten wir keine definierte Verbindung, sondern ein polymeres Produkt mit dem Erweichungspunkt  $58^\circ$  und einem mittleren Molgewicht von 1450.

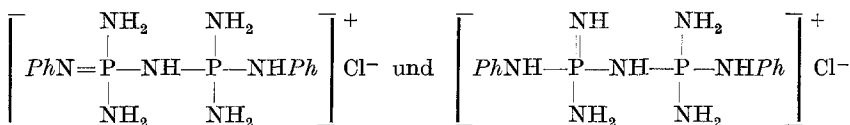
Läßt man  $(\text{PhNPCl}_3)_2$  mit flüssigem Ammoniak reagieren und entfernt das entstandene Ammoniumchlorid aus dem Reaktionsprodukt durch Behandeln mit Diäthylamin/Chloroform, so erhält man eine Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_7\text{P}_2\text{Cl}$ . Diese Verbindung ist in Wasser, Methanol und Äthanol gut, in heißem Dioxan wenig und in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich. In der wäßrigen Lösung läßt sich das gesamte Chlor durch Titration mit Silbernitrat erfassen und die Verbindung mit Ammonium-reineckat in das entsprechende in Wasser schwer lösliche Komplexsalz überführen. Im IR-Spektrum der Verbin-

<sup>1</sup> V. Gutmann, Ch. Kemenater und K. Utvary, Mh. Chem. **96**, 836 (1965).

dung zeigen intensive Banden bei 3250 bis 3400  $\text{cm}^{-1}$  und 1570  $\text{cm}^{-1}$  das Vorliegen von  $\text{NH}_2$ -Gruppen an und eine Bande bei 1280  $\text{cm}^{-1}$  die Gruppierung  $\text{PhNH}-\text{P}$ . Reaktion und Struktur lassen sich folgendermaßen formulieren:

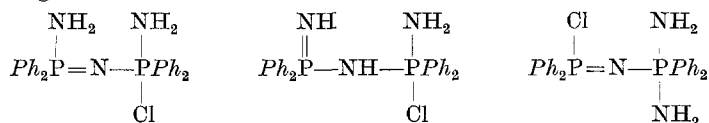


Da im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein einziges scharfes Signal gefunden wird, kommt der Verbindung Struktur I zu, da bei den anderen möglichen Strukturen

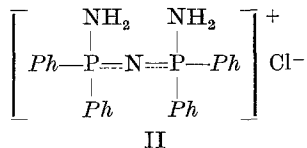


zwei Resonanzsignale für den Phosphor gefunden werden müßten, oder ein relativ rascher Austausch der Wasserstoffe stattfinden müßte.

*Bezmann* und *Smalley*<sup>2</sup> erhielten bei der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{PCl}_3$  mit Ammoniak eine kristalline Verbindung, für die sie analoge Strukturen vorschlugen:



*Sisler*, *Ahuja* und *Smith*<sup>3</sup> erhielten bei der Reaktion von Diphenylphosphinigsäure mit einem Gemisch von Ammoniak und Chloramin die gleiche Verbindung wie *Bezmann* und konnten nachweisen, daß diese im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal gibt und Phosphoniumsalzstruktur besitzt. Sie nehmen die Strukturformel

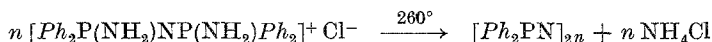


als gesichert an.

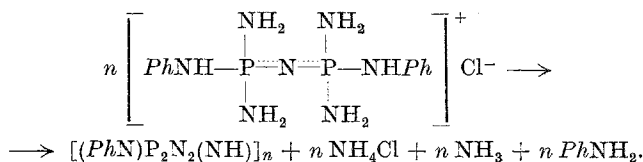
Die thermische Kondensation von II führt zu substituierten Phosphornitrilverbindungen. *Sisler* und Mitarb.<sup>3</sup> konnten in einem typischen Experiment zeigen, daß nach

<sup>2</sup> I. I. Bezmann und J. H. Smalley, Chem. & Ind. 1960, 839.

<sup>3</sup> H. H. Sisler, H. S. Ahuja und N. L. Smith, Inorg. Chem. 1, 84 (1962).



55% tetrameres und 29% trimeres Diphenylphosphornitril entsteht. Wenn man das Ammonolyseprodukt von  $(PhNPCl_3)_2$  10 Stdn. bei 200°/0,1 Torr hält, so erhält man eine Verbindung der Zusammensetzung  $(PhN)_{1,1}P_2N_2(NH)_{1,4}$ , die sich ab 400° langsam dunkel färbt und bei 500°, ohne geschmolzen zu sein, eine schwarze poröse Masse bildet. Wenn man annimmt, daß die Kondensation der von  $[Ph_2P(NH_2)NP(NH_2)Ph_2]^+Cl^-$  entspricht, so ist die Reaktion folgendermaßen zu formulieren:



### Experimenteller Teil

Die Darstellung von  $(PhNPCl_3)_2$  erfolgte, wie an anderer Stelle beschrieben<sup>1</sup>.

*Ammonolyse von  $(PhNPCl_3)_2$ :* 16,6 g (36,3 mM) Ringverbindung werden portionenweise in 80 ml wasserfr. fl.  $NH_3$  eingetragen. Nach anfänglicher Trübung erhält man nach jeder Zugabe eine klare Lösung. Nachdem das gesamte Phenylimin umgesetzt ist, läßt man unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß kochen und verdampft dann überschüssiges  $NH_3$ . Den weißen Rückstand suspendiert man in 200 ml absol.  $CHCl_3$  und versetzt die Suspension so lange mit Diäthylamin, bis die kochende Lösung nicht mehr nach  $NH_3$  riecht. Der filtrierte Rückstand wird nochmals mit heißem  $CHCl_3$  ausgezogen, um die letzten Spuren Diäthylaminhydrochlorid zu entfernen, und im Vak. getrocknet. Aus Dioxan wird mehrmals umkristallisiert. Schmp. 180—182°, Ausb. 41% d. Th.

$C_{12}H_{20}N_7P_2Cl$ . Ber. C 40,06, H 5,60, N 27,26, P 17,22, Cl 9,86.  
Gef. C 39,76, H 5,68, N 26,80, P 17,00, Cl 10,05.

*Reineckat:* Äquimolare Mengen I und  $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$  werden in Methanol gelöst, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Wasser so lange versetzt, bis die Kristallisation einsetzt. Aus Methanol/Wasser erhält man rosa Blättchen, Schmp. 172°.

$[C_{12}H_{20}N_7P_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ . Ber. N 28,35. Gef. N 27,85.

*Thermische Kondensation von Verbindung I:* 1,758 g I wurden bei 0,1 Torr 10 Stdn. bei 200° gehalten. Ab 165° beginnt  $NH_4Cl$  abzusublimieren und die Verbindung schmilzt unter Gasentwicklung. Als Rückstand verbleibt eine weiße, glasige Masse, die bis 500° nicht schmilzt.

Rückstand: 1,02 g = 58,2% bezogen auf Verbindung (I). Ber. nach Gleichung (3) 1,017 g. Sublimat: 250 mg  $NH_4Cl$  (gef. 66,2% Cl, ber. für  $NH_4Cl$  66,28% Cl).

*Analyse des Rückstandes:*

$(PhN)P_2N_2(NH)$ . Ber. C 36,65, H 3,08, N 28,52, P 31,55.  
Gef. C 36,35, H 4,18, N 30,00, P 29,55.