

Alkyliminophosphorsäuretrihalogenide, 1. Mitt.:

Halogenaustausch zwischen $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$

Von

K. Utvary und W. Czysch

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 16. Januar 1969)

Durch Reaktion von dimerem Methyliminophosphorsäuretrichlorid mit dimerem Methyliminophosphorsäuretrifluorid werden die gemischt halogenierten dimeren Methyliminophosphorsäuretrihalogenide der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ mit $n = 1-5$ dargestellt. Die analytischen Daten und die IR-Spektren werden mitgeteilt.

Alkylimino phosphoric acid trihalogenides, I.: Halogen Exchange between $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ and $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$

The reaction of $(\text{CH}_3\text{NPCl}_3)_2$ and $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ yields the unknown 1.3-diaza-2.4-fluorochloro-phosphetidines of the general formula $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ with $n = 1-5$. The synthesis, the analytical data and the IR-spectra are reported.

Dimeres Methyliminophosphorsäuretrichlorid¹⁻⁶ und -trifluorid⁷⁻¹ sind bekannt. Weiters existieren die ebenfalls ringförmigen Verbindungen

¹ P. Haasemann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart (1959).

² N. L. Paddock und H. T. Searle, ref. in Chem. and Ind. **1960**, 444.

³ A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock und H. T. Searle, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

⁴ P. A. Fowell und C. T. Mortimer, Chem. and Ind. **1960**, 444.

⁵ W. P. Norris und H. B. Jonassen, J. Org. Chem. **27**, 1449 (1962).

⁶ A. Schmidpeter und K. Düll, Chem. Ber. **100**, 1116 (1967).

⁷ P. Haasemann, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart (1963).

⁸ G. C. Demitras, Dissertation, University of Pennsylvania, Philadelphia/Pa. (1966); Chem. Abstr. **64**, 9227 (1966).

⁹ G. C. Demitras, R. A. Kent und A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. **1964**, 1712.

$(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{R})_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{ClCH}_2, \text{C}_6\text{H}_5, 2,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ und $3\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ^{10, 15}. Und schließlich wurde kürzlich von *Becke-Goehring* und Mitarb.¹⁶ die Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NPFCl}_2)_2$ aus Anilinhydrochlorid und PF_3Cl_2 mitgeteilt.

Zur Darstellung von $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ ($n = 1-5$) bieten sich folgende Methoden an:

1. Partielle Fluorierung von dimerem Methyliminophosphorsäuretrichlorid mit $\text{SbF}_3, \text{Na}_2\text{SiF}_6$ oder NaF .

2. Halogenaustausch zwischen $(\text{CH}_3\text{NPCL}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$.

3. Halogenaustausch zwischen $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ und PCl_5 bzw. PCl_3 .

Die Fluorierung des Hexachlororings mit SbF_3 verläuft so heftig, daß praktisch nur das dimere Methyliminophosphorsäuretrifluorid erhalten wird. Verwendet man als Fluorierungsmittel Natriumhexafluorosilikat, so wird als Hauptprodukt ebenfalls $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ erhalten, daneben werden aber auch teilweise fluorierte Produkte gewonnen (Tab. 1).

Tabelle 1. Ergebnisse der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPCL}_3)_2$ mit Na_2SiF_6 (ohne Lösungsmittel)

$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Ausbeute	52 %	7 %	6 %	4 %

Die Umsetzung von dimeren Methyliminophosphorsäuretrichlorid mit Natriumfluorid in Acetonitril dagegen verläuft so langsam, daß nach 4stdg. Reaktionszeit nur $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ gewonnen werden konnten.

Der Halogenaustausch zwischen dem dimeren Methyliminophosphorsäuretrichlorid und -trifluorid im Molverhältnis 1 : 2 (110°, 48 Stdn.) führt zu den gemischt halogenierten Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ (Tab. 2).

¹⁰ R. Schmutzler, Chem. Comm. 1965, 19.

¹¹ G. C. Demitras und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 6, 1903 (1967).

¹² R. Schmutzler, Angew. Chem. 76, 893 (1964); Internat. Ed. 3, 753 (1964).

¹³ B. S. Drach und I. N. Zhmurova, J. Obsch. Khim. 37, 892 (1967); ref. Chem. Abstr. 68, 2533d (1968).

¹⁴ E. S. Kozlov und B. S. Drach, J. Obsch. Khim. 36, 760 (1966); ref. Chem. Abstr. 65, 8742 (1966).

¹⁵ R. Schmutzler, in „Halogen Chemistry“, Vol. 2, S. 31; Academic Press, 1967.

¹⁶ M. Becke-Goehring, H.-J. Wald und H. Weber, Naturwiss. 55, 491 (1968).

Tabelle 2. Schmelz- bzw. Siedepunkte, Ausbeuten und Brechungsindices der Produkte der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ (Molverhältnis 1:2, 110°, 48 Std.n.)

Verbindung	Schmp., °C	Sdp. ⁷⁶⁰ , °C	Ausb., (Mole) ^a	n_D^{20}
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_6$	—	89—90	0,02	1,3388
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{Cl}$	—	117—119	0,03	1,3766
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_4\text{Cl}_2$	—	155—157	0,04	1,4162
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	—	181—183	0,03	1,4526
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_2\text{Cl}_4$	64—66	—	0,02	—
$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{FCl}_5$	130—134	—	0,01	—

^a Bei einem Ansatz von 0,05 Molen $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ und 0,10 Molen $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$.

Strukturelle Betrachtungen

Sowohl die Struktur von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ als auch von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ darf als gesichert angesehen werden^{15, 17, 18}. Die Stereochemie entspricht dem trigonal-bipyramidalen Modell, in dem die Stickstoffatome an jedem Phosphoratom je eine axiale und äquatoriale Position einnehmen. Dies widerspricht zwar der empirischen Regel, daß die elektronegativsten Gruppen bzw. Atome immer die axiale Stelle innehaben, aber *Harris* und *Woodman*¹⁹ haben gezeigt, daß eine Struktur, bei der alle axialen Positionen von den Fluorotomen besetzt sind, zu einem stark verzerrten P—N—Ring führen würde. Damit verbleiben für die restlichen Substituenten am Phosphor eine axiale und zwei äquatoriale Positionen. Dies wurde auch durch Röntgenkristallstrukturuntersuchungen an $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ ^{17, 18} und $(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁰ gezeigt, die ergaben, daß die axialen P—X- ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5$ und N) Bindungslängen größer sind als die äquatorialen. Andererseits haben ¹⁹F und ³¹P-NMR-Spektren von $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ und $(\text{R}_n\text{F}_{3-n}\text{PNR}')_2$ ^{15, 19} eindeutig die Gleichwertigkeit der Fluorotome bewiesen; eine Gleichwertigkeit, die mit der oben besprochenen Struktur nicht vereinbar und nur durch positionelle Austauschprozesse, ähnlich wie in PF_5 und RPF_4 ²¹, zu erklären ist.

Eine weitere Möglichkeit der Isomerie ist bei den Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ mit $n = 2, 3, 4$ dadurch gegeben, daß die Chlor- bzw.

¹⁷ *H. Hess und D. Forst*, Z. anorg. allgem. Chem. **342**, 240 (1966).

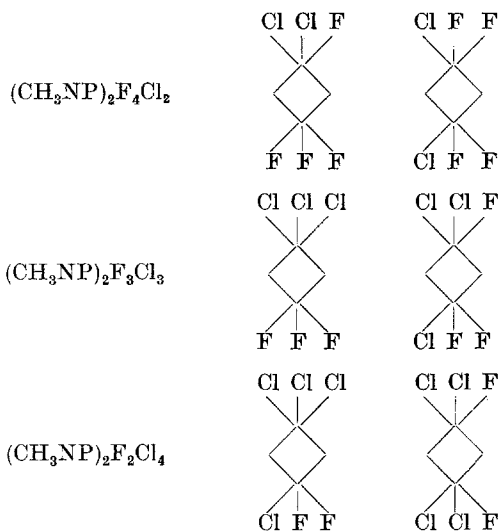
¹⁸ *L. G. Hoard und R. A. Jacobsen*, J. Chem. Soc. (A) **1966**, 1203.

¹⁹ *R. K. Harris und C. M. Woodman*, Molecular Phys. **10**, 437 (1966).

²⁰ *W. Cox und E. R. Corey*, Chem. Comm. **1967**, 123.

²¹ *E. L. Muttarties, W. Mahler und R. Schmutzler*, Inorg. Chem. **2**, 613 (1963).

Fluoratome über die sechs verfügbaren Positionen an den Phosphor-
atomen unterschiedlich verteilt sein können:



Die vorläufige Auswertung der Massenspektren²² dieser Verbindungen läßt vermuten, daß alle theoretisch möglichen Isomeren auch tatsächlich auftreten.

IR-Spektren

*Yagupsky*²³ hat die IR- und Ramanspektren von $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ aufgenommen²⁴ und die spektralen Daten beider Moleküle unter der Annahme einer C_{2h} -Struktur interpretiert. Substitution des planaren, zentrosymmetrischen $(\text{CH}_3\text{NP}X_3)_2$ -Moleküls erniedrigt die Symmetrie je nach dem Ort der Substitution auf C_{1h} oder C_1 , wobei allerdings unter bestimmten Umständen die ursprüngliche C_{2h} -Struktur auch erhalten bleiben kann, wie am Beispiel des $(\text{CH}_3\text{NPF}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁰ gezeigt wurde.

Die IR-Spektren der Fluorochloro-phosphetidine wurden nur von 1300 cm^{-1} ab aufgenommen, da im Bereich $4000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ nur die Valenz- und Deformationsschwingungen der CH_3 -Gruppe auftreten. Die Absorption bei 1255 cm^{-1} für $n = 0$, 1250 cm^{-1} für $n = 1$, 1240 cm^{-1} für $n = 2$, 1238 cm^{-1} für $n = 3$, 1235 cm^{-1} für $n = 4$ und 1215 cm^{-1} für

²² Publikation in Vorbereitung.

²³ *M. P. Yagupsky*, Inorg. Chem. **6**, 1770 (1967).

²⁴ Das IR-Spektrum von $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl}_3)_2$ wurde schon von *Chapman* und Mitarbeitern³ von $4000\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ beschrieben. *Yagupsky* hat den Bereich bis 30 cm^{-1} ausgedehnt.

$n = 5$ entspricht der P—N—C-Valenzschwingung, wobei diese Zuordnung nur als grobe Näherung gelten kann, da anzunehmen ist, daß diese Schwingung mit den CH_3 -rocking-Schwingungen ($1190\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$) stark koppelt.

Die Lage der Absorptionsbanden der P—N-Bindung wurde von *Chittenden* und *Thomas*²⁵ im Detail diskutiert und ein Bereich von 1053 bis 873 cm^{-1} vorgeschlagen. Eine Reihe von Verbindungen, die den N—P—N—P-Ring enthalten, wurden auf eine charakteristische Frequenz in diesem Gebiet untersucht^{26, 27} und eine Bande mittlerer bis starker Intensität nahe 850 cm^{-1} mit der P—N-Ringschwingung in Zusammenhang gebracht. Die Normalkoordinatenanalyse von *Yagupsky*²² hat dies für das dimere Methyliminophosphorsäuretrichlorid und -trifluorid bestätigt. Wie aus Tab. 3 zu ersehen ist, erfährt die P—N-Ringschwingung in den Ringen $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ eine Verschiebung nach höheren Wellenzahlen ($n = 2, 3, 4$). Für $n = 5$ läßt sich nicht eindeutig entscheiden, welche der beiden Absorptionen (870 cm^{-1} oder 845 cm^{-1}) dieser Schwingung entspricht.

Tabelle 3. Die P—N-Ringschwingung in den Verbindungen $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$

n	0	1	2	3	4	5	6
P—N (cm^{-1})	845	845	852	878	880	870 847	845

Angaben über die Lage der verschiedenen P—X-Schwingungen ($X = \text{Cl}, \text{F}$) zu machen, wird durch die Tatsache erschwert, daß sich die axialen und äquatorialen Frequenzen normalerweise um etwa 100 cm^{-1} unterscheiden²¹, und, wie *Yagupsky* gezeigt hat, mit Skelett- und CH_3 -Schwingungen stark gekoppelt sind.

Experimenteller Teil

Methyliminophosphorsäuretrichlorid wurde, wie in der Literatur beschrieben³, dargestellt. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

Methyliminophosphorsäuretrifluorid

66,5 g (0,2 Mole) $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl})_2)_2$ wurden mit 197,5 g (1,05 Mole) Na_2SiF_6 unter Ausschluß von Feuchtigkeit innig vermischt und in einem Rund-

²⁵ R. A. Chittenden und L. C. Thomas, Spectrochim. Acta **22**, 1449 (1966).

²⁶ M. Green, R. N. Hazeldine und G. S. A. Hopkins, J. Chem. Soc. [London] **1966**, 1766.

²⁷ V. Gutmann, K. Utvary und M. Bermann, Mh. Chem. **97**, 1745 (1966).

kolben am absteigenden Kühler erhitzt. Die Temp. wurde so lange gesteigert, bis die abdestillierenden Produkte einen Sdp. von 180° erreichten. Hierauf wurde das Destillat (40 g) mit weiteren 38 g Na_2SiF_6 versetzt und nochmals destilliert. Durch Destillation über eine Drehbandkolonne wurde dann das $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ von den nur teilweise fluorierten Verbindungen getrennt.

Ausb.: 28 g (60% d. Th.), Sdp.: 89—90°, n_D^{20} : 1,3390.

Die Reaktion von $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl})_2)_2$ mit $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ im Molverhältnis 1 : 2

23,4 g (0,10 Mole) $(\text{CH}_3\text{NPF}_3)_2$ wurden mit 16,6 g (0,05 Mole) $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl})_2)_2$ versetzt und das Gemisch in einem zugeschmolzenen Bombenrohr auf 110° erhitzt. Nach 48 Stdn. — das flüssige Reaktionsprodukt hatte eine gelbliche Farbe angenommen — wurde die Reaktion abgebrochen, das Bombenrohr nach dem Abkühlen geöffnet und das Rohprodukt über eine Mikrodrehbandkolonne fraktioniert.

Fraktion 1 $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_6$: Sdp. 89—90°, Ausb. 5,0 g.

Fraktion 2 $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_5\text{Cl}$: Sdp. 117—119°, Ausb. 7,5 g.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_5\text{Cl}$. Ber. N 11,18, P 24,37, Cl 14,16.
Gef. N 11,32, P 24,13, Cl 13,97.

Fraktion 3 $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_4\text{Cl}_2$: Sdp. 155—157°, Ausb. 10,1 g.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$. Ber. N 10,49, P 23,21, Cl 26,57.
Gef. N 10,13, P 22,85, Cl 26,25.

Fraktion 4 $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_3\text{Cl}_3$: Sdp. 181—183°, Ausb. 8,5 g.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$. Ber. N 9,88, P 21,86, Cl 37,53.
Gef. N 9,81, P 21,51, Cl 36,90.

Nach Fraktion 4 wurde die Destillation abgebrochen und der Rückstand (9,5 g) bei 110—120° einer Kugelrohrdestillation bei 10 Torr unterworfen. Die als dickes Öl übergehende Verbindung $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ erstarrte in der Vorlage sofort zu farblosen Kristallen. Ausb. 6,0 g, Schmp. 64—66°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{F}_2\text{Cl}_4$. Ber. N 9,34, P 20,66, Cl 47,30.
Gef. N 9,35, P 20,21, Cl 47,25.

$(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{FCl}_5$: 16,6 g (0,05 Mole) $(\text{CH}_3\text{NP}(\text{Cl})_2)_2$ wurden in 300 ml absol. Acetonitril mit 16,8 g (0,4 Mole) NaF versetzt und unter kräftigem Rühren 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die noch heiße Lösung wurde durch Filtration von NaCl und nicht umgesetztem NaF befreit und dann auf Zimmertemp. abgekühlt. Die farblosen Kristalle wurden abfiltriert und verworfen [nicht umgesetzter Hexachlororing und wenig $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{FCl}_5$]. Das Filtrat wurde auf 50 ml eingeeengt. Nach 12stdg. Stehen im Eisschrank wurde abgesaugt und erneut in 50 ml Acetonitril gelöst. Aus dieser Lösung erhält man bei 5° nach längerem Stehen 5,7 g farbloser Kristalle; Schmp. 130—134°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{FCl}_5$. Ber. N 8,86, P 19,52, Cl 56,04.
Gef. N 8,65, P 19,23, Cl 56,15.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte nach Einengen und Stehen im Eisschrank 4,1 g $(\text{CH}_3\text{NP})_2\text{F}_2\text{Cl}_4$ gewonnen werden.

Die *IR-Spektren* wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Perkin-Elmer 457) in CS_2 -Lösung aufgenommen.

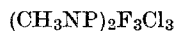
Bandentabelle



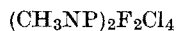
1250 (sst), 1183 (m), 938 (m), 920 (sst), 910 (sst), 845 (st), 795 (sst), 748 (st), 660 (st), 592 (w), 548 (m) cm^{-1} .



1240 (sst), 1182 (st), 925 (sst), 910 (sst), 890 (st), 852 (m), 820 (m), 800 (sst), 788 (sst), 755 (w), 742 (m), 665 (m), 655 (m), 645 (m), 592 (st), 540 (w) cm^{-1} .



1238 (st), 1180 (m), 925 (w), 905 (sst), 878 (st), 795 (st), 770 (st), 657 (st), 633 (m), 590 (st), 570 (w, Sch) cm^{-1} .



1235 (m), 1225 (m, Sch), 1173 (m), 908 (w), 880 (sst), 798 (w), 770 (st), 685 (w), 662 (w), 653 (m), 600 (st) cm^{-1} .



1215 (m), 1187 (m), 1170 (m), 870 (sst), 845 (st), 805 (w), 660 (m), 595 (st), 580 (st) cm^{-1} .