

Über Trichlorphosphazo-Verbindungen aus Nitrilen. III

Die Reaktion zwischen Acrylnitril und PCl_5

Von E. FLUCK und F. HORN

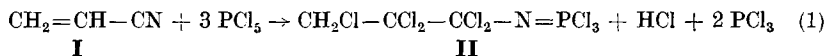
Inhaltsübersicht. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acrylnitril entsteht bei höheren Temperaturen $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ (**II**), das bei der thermischen Zersetzung in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CN}$ (**IV**), bei der Reaktion mit SO_2 in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**III**) übergeht. Bei niedrigeren Temperaturen und/oder in Gegenwart von PCl_3 reagiert PCl_5 mit Acrylnitril zu den cis-trans-Isomeren **VIa** und **VIb**.

On Trichlorophosphazo Compounds from Nitriles. III. The Reaction between Acrylonitrile and PCl_5

Abstract. The reaction of PCl_5 with acrylonitrile at higher temperatures gives $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$ (**II**). On pyrolysis of (**II**), $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CN}$ (**IV**) is formed. Treatment of (**II**) with SO_2 results in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{CCl}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (**III**). At lower temperatures and/or in the presence of PCl_3 , acrylonitrile reacts with PCl_5 to give the cis/trans isomers **VIa** and **VIb**.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über das Verhalten von Phosphorpentachlorid gegenüber Nitrilen¹⁾²⁾ studierten wir die Reaktion zwischen Acrylnitril und Phosphorpentachlorid.

Während die Umsetzung von Acrylnitril mit PCl_5 in 1,2-Dichloräthan, Benzol oder Nitrobenzol bei Zimmertemperatur zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt führte, fanden wir bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:3 in siedendem Benzol oder siedendem 1,2-Dichloräthan als Endprodukt fast ausschließlich Trichlorphosphin-N-pentachlorpropylimin (**II**),



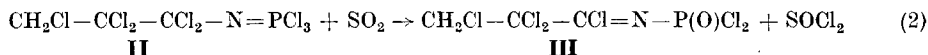
das nach der Umwandlung evtl. überschüssigen Phosphorpentachlorids durch SO_2 in OPCl_3 durch Destillation leicht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **II** in 1,2-Dichlor-

¹⁾ E. FLUCK u. W. STECK, Z. anorg. allg. Chem. **387**, 349 (1972).

²⁾ E. FLUCK u. W. STECK, Phosphorus **1**, 283 (1972).

äthan tritt ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{ap}} = 9,2 \text{ ppm}^3$), im ^1H -NMR-Spektrum der reinen Substanz ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 5,2 \text{ ppm}^3$) auf. Ganz ähnliche chemische Verschiebungen sind für Trichlorphosphazo-Gruppen bzw. Chlormethyl-Gruppen in vergleichbaren Verbindungen beobachtet worden⁴⁾⁵⁾. Im IR-Spektrum von **II** (s. Experimenteller Teil) wird die Absorptionsbande bei 1360 cm^{-1} der $\text{P}=\text{N}$ -Bindung zugeordnet. Absorptionsbanden, die $\text{C}=\text{C}$ - oder $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen zugeschrieben werden könnten, sind nicht vorhanden⁶⁾.

Wie die Aufarbeitung des oben erwähnten Reaktionsgemisches (Gl. (1)) mit Hilfe von SO_2 zeigt, reagiert **II** bei Zimmertemperatur nicht schnell mit Schwefeldioxid. Dagegen erreicht man eine vollständige, rasch und einheitlich verlaufende Umsetzung nach Gl. (2), wenn SO_2 bei 80°C auf **II** einwirkt. In flüssigem SO_2 bei -10°C nimmt sie dagegen 12 Stunden in Anspruch:



Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt erwartungsgemäß ein einzelnes Resonanzsignal mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{ap}} = -3,0 \text{ ppm}$, im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{H}} = 4,61 \text{ ppm}$ auf. Im IR-Spektrum werden die $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{P}=\text{O}$ -Absorptionsbanden bei 1670 bzw. 1290 cm^{-1} beobachtet.

Während Trichlorphosphazogruppen $-\text{N}=\text{PCl}_3$ gegenüber SO_2 häufig vollkommen stabil sind, ermöglicht offensichtlich die labile $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindung der an Stickstoff gebundenen CCl_2 -Gruppen die Bildung von SOCl_2 . Diese Labilität erklärt auch die thermische Zersetzung von **II**. Bei $140-150^\circ\text{C}$ spaltet die Verbindung unter Bildung von **IV**, einem Nitril, das sich leicht identifizieren läßt⁷⁾, Phosphorpentachlorid ab. Wegen des fehlenden α -ständigen Protons ist **IV** nicht mehr in der Lage, mit PCl_5 zu reagieren. Vgl. hierzu⁸⁾⁹⁾.

³⁾ Alle in der vorliegenden Arbeit angegebenen chemischen Verschiebungen δ_{ap} beziehen sich auf 85proz. wäbr. Orthophosphorsäure, alle chemischen Verschiebungen δ_{H} auf Tetramethylsilan als äußere Standards.

⁴⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg, 1963.

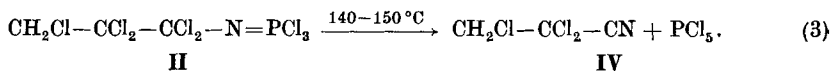
⁵⁾ M. CRUTCHFIELD et al., Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. V: ^{31}P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, New York, 1967.

⁶⁾ B. J. BELLAMY, The Infra-red Spectra of Complex Molecules, Methuen & Co., Ltd., London 1958.

⁷⁾ F. SCOTTI u. E. FRAZZA, J. org. Chemistry **29**, 1800 (1964).

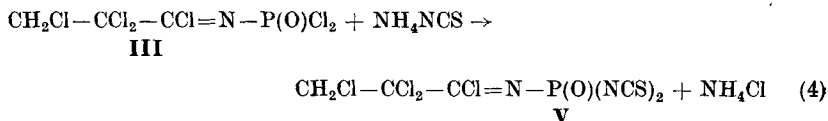
⁸⁾ V. I. SHEVCHENKO, E. E. NIZHNIKOVA, N. D. BODNARCHUK u. P. P. KORNUA, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **37**, 1358 (1967); C. A. **68**, 39055a (1968).

⁹⁾ M. BECKE-GOEHRING u. D. JUNG, Z. anorg. Chem. **372**, 233 (1970).



II war von SHEVCHENKO et al. schon auf anderem Wege dargestellt und ebenfalls nach Gl. (2) in **III** übergeführt worden⁸⁾).

Die an Phosphor gebundenen Chloratome in **III** werden bei der Einwirkung von Ammoniumrhodanid in flüssigem Schwefeldioxid bei -60°C durch Isothiocyanatgruppen substituiert. Aus der gelben Lösung wird NH_4Cl ausgeschieden, das bei tiefer Temperatur durch Filtration abgetrennt werden kann.

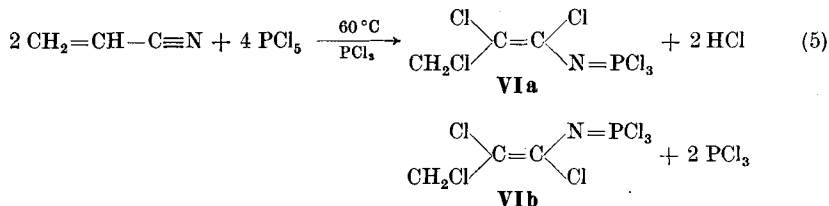


V fällt als hellgelbes, nicht unzersetzt destillierbares Öl an. Das ^{31}P -NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett mit einer Verschiebung von $\delta_{\text{nP}} = 40,0 \text{ ppm}^{11)}$. Die Verschiebung δ_{IH} wurde zu $5,4 \text{ ppm}$ gemessen.

Läßt man PCl_5 in 1,2-Dichloräthan, Benzol oder auch in OPCl_3 bei 45°C auf Acrylnitril (Molverhältnis 3:1) einwirken, so treten im ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes drei Resonanzsignale mit den chemischen Verschiebungen a) $\delta_{\text{nP}} = 9,2 \text{ ppm}$, b) $\delta_{\text{nP}} = 21,6 \text{ ppm}$ und c) $\delta_{\text{nP}} = 25,9 \text{ ppm}$. Das Intensitätsverhältnis der drei Linien beträgt etwa 2:3:3. Außerdem entstehen geringe Mengen eines Festkörpers. Die Linie a) rührt von der Verbindung **II** her, während die beiden anderen Signale, wie durch die milderen Reaktionsbedingungen nahegelegt wird, vermutlich chlorärmeren Produkten zuzuschreiben sind. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte dadurch bestätigt werden, daß die Umsetzung von Acrylnitril mit PCl_5 in PCl_3 durchgeführt wurde. Wie schon früher beobachtet²⁾, wird in diesem Lösungsmittel die chlorierende Wirkung von PCl_5 stark herabgesetzt. Tatsächlich wird bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acrylnitril in PCl_3 die Bildung von **II** fast völlig unterdrückt, und es entsteht nach Aussage des ^{31}P -NMR-Spektrums ein Reaktionsgemisch, das nur die Resonanzsignale b) und c) im Intensitätsverhältnis 1:1 zeigt. Nach der Umwandlung überschüssigen Phosphorpentachlorids in OPCl_3 mittels SO_2 läßt sich durch fraktionierte Destillation eine farblose Flüssigkeit ($91-93^\circ\text{C}$; $0,2 \text{ mmHg}$) isolieren, deren ^{31}P -NMR-Spektrum aus den beiden Linien b) und c) besteht und die stets das Intensitätsverhältnis 1:1 aufweisen. Die chemischen Verschiebungen weisen darauf hin, daß es sich um eine zu einer $\text{C}=\text{C}$ -Bindung benachbarte Phosphazogruppe handelt¹⁾, so daß, auch in Überein-

¹⁰⁾ V. I. SHEVCHENKO, V. P. KUKHAR u. A. V. KIRSANOV, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **36**, 467 (1966); C. A. **65**, 616a (1966).

stimmung mit der Elementaranalyse des Produktes nahegelegt wird, daß die Verbindungen **VIa** und **VIb** entstanden sind, die nebeneinander im Mol-verhältnis 1:1 vorliegen und durch Destillation nicht weiter zu trennen sind:

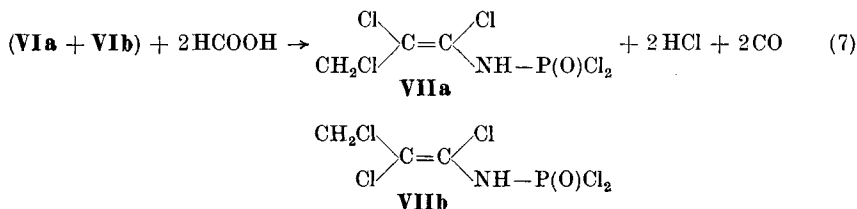


Die Annahme, daß es sich um das Gemisch der cis-trans-Isomeren **VIa** und **VIb** handelt, wird dadurch erhärtet, daß bei der Chlorierung einer Lösung in 1,2-Dichloräthan mit elementarem Chlor bei -10°C ausschließlich **II** entsteht:



Das ^1H -NMR-Spektrum des cis-trans-Isomerengemisches **VIa/VIb** zeigt 2 Dubletts gleicher Intensität. Die chemischen Verschiebungen betragen $\delta_{\text{H}} = 5,39 \text{ ppm}$ ($J = 4,6 \text{ Hz}$) und $\delta_{\text{H}} = 5,29 \text{ ppm}$ ($J = 3,2 \text{ Hz}$). Die Aufspaltung der Signale in Dubletts ist auf die **PNCCC**H-Kopplung zurückzuführen. Sie ist im ^{31}P -NMR-Spektrum wegen der zu großen Linienbreite nicht sichtbar. Das Dublett mit der kleineren Kopplungskonstante wird versuchsweise der cis-Konfiguration **VIa**, das Dublett mit der größeren Kopplungskonstante der trans-Konfiguration zugeordnet. Das IR-Spektrum des Isomerengemisches **VIa/VIb** zeigt die Absorptionsbande der C=C-Bindung bei 1620 cm^{-1} , die der N=P-Bindung bei 1380 cm^{-1} .

VIa und **VIb** reagieren nicht mit SO_2 . Mit Ameisensäure kann bei 10°C eine partielle Hydrolyse durchgeführt werden, die zu **VIIa** und **VIIb** führt. Vgl. hierzu auch¹²⁾.



Die chemischen Verschiebungen von **VIIa** und **VIIb** wurden zu $\delta_{\text{HP}} = -10$ bzw. $-11,7 \text{ ppm}^3)$ bestimmt.

¹¹⁾ E. FLUCK, Z. Naturforsch. **19b**, 869 (1964).

¹²⁾ V. P. KUKHAR, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **40**, 785 (1970); C. A. **73**, 34708j (1970).

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern Varian A 60, Jeol JNM-C-60 HL und HFX-4-2 der Firma Bruker Physik AG aufgenommen.

Alle im folgenden beschriebenen Reaktionen und Operationen wurden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Darstellung von Trichlorphosphin-N-pentachlorpropylimin (II): In einem mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten 500-ml-Dreihalskolben werden 188 g (0,9 mol) PCl_5 in 200 ml 1,2-Dichloräthan vorgelegt. Zu der auf 60°C erwärmten Lösung werden unter Rühren langsam 16 g (0,3 mol) Acrylnitril getropft. Anschließend wird so lange unter Rückfluß zum Sieden erhitzt bis kein HCl mehr entweicht (etwa 12 Stdn.). Anschließend wird in die zuvor auf 0°C abgekühlte Reaktionsmischung 10 Minuten lang ein schwacher, mit H_2SO_4 getrockneter SO_2 -Strom eingeleitet. Danach werden OPCl_3 , SOCl_2 , Lösungsmittel, PCl_3 und evtl. entstandene chlorierte Nitrile im Wasserstrahlpumpenvakuum in einem Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert. **II** kondensiert als farblose, sehr hygroskopische Flüssigkeit. Kp. 108–110°C (0,1 mmHg)⁸⁾¹⁰⁾. Ausbeute 68 g, d. s. 67% d. Th.

IR-Spektrum: 3020 ss, 2970 ss, 1430 st, 1360 sst, 1300 m, 1215 ss, 1063 ss, 970 s, 930 m, 830 ss, 768 s, 720 st, 681 st, 610 sst, 571 sst, 512 m (cm^{-1}).

Darstellung von III: In eine auf 80°C erwärmte Lösung von 14,7 g (0,04 mol) **II** in 50 ml 1,2-Dichloräthan wird 4 Stunden lang ein schwacher, mit H_2SO_4 getrockneter SO_2 -Strom geleitet. Nachdem Lösungsmittel und SOCl_2 im Rotationsverdampfer abdestilliert sind, wird der Rückstand der fraktionierten Destillation im Ölpumpenvakuum unterworfen. Kp. 105°C (0,05 mm Hg). **III** kondensiert als farblose Flüssigkeit, die durch zeitweiliges Kühlen auf sehr tiefe Temperaturen zur Kristallisation gebracht werden kann. Fp. 38°C. Ausbeute 10,6 g, d. s. 85% d. Th.

$\text{C}_3\text{H}_2\text{NPCl}_6\text{O}$ (311,75). Ber.: C 11,56 (gef.: 11,73); H 0,65 (1,12); N 4,49 (4,84), P 9,99 (10,90); Cl 68,23 (65,18); O 5,13 (—)%.
 IR-Spektrum: 3161 s, 3040 s, 1735 st, 1665 sst, 1425 st, 1290 sst, 1230 ss, 1190 ss, 1125 ss, 1110 ss, 1090 ss, 1020 m, 1000 m, 960 m, 940 m, 920 m, 860 m, 812 m, 790 s, 748 st, 676 s, 620 sst, 595 sst, 535 st (cm^{-1}).

Darstellung von 2,2,3-Trichlorpropionitril (IV): In einem 50-ml-Rundkolben, an den eine Destillationsapparatur angeschlossen ist, werden 7,4 g (0,02 mol) **II** bei 50 mm Hg Druck auf 140–150°C erwärmt. Nach 2 Stdn. ist **II** vollständig zersetzt. In das in der Vorlage aufgefangene Rohprodukt, das noch mit PCl_5 verunreinigt ist, wird trockenes SO_2 eingeleitet und das Produkt fraktioniert destilliert. Kp. 154–156°C. Ausbeute 2,3 g, d. s. 91,5% d. Th.

$\text{C}_3\text{H}_2\text{NCl}_3$ (158,42). Ber.: C 22,75 (gef.: 22,58); H 1,27 (1,56); N 8,84 (8,37); Cl 67,14 (67,27)%.
 IR-Spektrum: 3161 s, 3040 s, 1735 st, 1665 sst, 1425 st, 1290 sst, 1230 ss, 1190 ss, 1125 ss, 1110 ss, 1090 ss, 1020 m, 1000 m, 960 m, 940 m, 920 m, 860 m, 812 m, 790 s, 748 st, 676 s, 620 sst, 595 sst, 535 st (cm^{-1}).

Darstellung von V: In einem 100-ml-Dreihalskolben werden 10 g (0,032 mol) **III** in 60 ml auf –60°C gekühltem Schwefeldioxid vorgelegt. Nach Zusatz von 4,7 g (0,062 mol) Ammoniumrhodanid wird bei –60°C 12 Stdn. lang gerührt. Das ausgeschiedene NH_4Cl wird danach in einem geschlossenen Glasfrittensystem bei –60°C von der Lösung abgetrennt. Das Filtrat wird langsam auf –10°C erwärmt. Restliches SO_2 wird bei der gleichen Temperatur im Ölpumpenvakuum entfernt. Das zurückbleibende hellgelbe Öl ist nur bei tiefen Temperaturen stabil. Oberhalb 0°C färbt es sich rasch rot. Ausbeute 10,4 g, d. s. 90,8% d. Th.

$\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_3\text{PS}_2\text{Cl}_4\text{O}$ (357,00). Ber.: C 16,82 (gef.: 17,79); H 0,56 (0,97); N 11,77 (12,77); P 8,68 (8,76); S 17,96 (19,90); Cl 39,72 (35,75); O 4,48 (—)%.
 IR-Spektrum: 3161 s, 3040 s, 1735 st, 1665 sst, 1425 st, 1290 sst, 1230 ss, 1190 ss, 1125 ss, 1110 ss, 1090 ss, 1020 m, 1000 m, 960 m, 940 m, 920 m, 860 m, 812 m, 790 s, 748 st, 676 s, 620 sst, 595 sst, 535 st (cm^{-1}).

Darstellung von **VIa** und **VIb**: In einem 500-ml-Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem P_4O_{10} -Trockenrohr und Ölbad ausgestattet ist, werden 26,5 g (0,5 mol) Acrylnitril, 150 ml PCl_3 und 208,3 g (1 mol) PCl_5 vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf $60^\circ C$ erwärmt und 8 Std. bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird in die auf $0^\circ C$ gekühlte Reaktionsmischung 10 Minuten lang ein schwacher, trockener SO_2 -Strom eingeleitet. Gebildetes $OPCl_3$, $SOCl_2$, PCl_3 und evtl. unumgesetztes Acrylnitril werden unter Wasserstrahlvakuum im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird anschließend im Vakuum fraktioniert destilliert. Kp. $91-93^\circ C$ (0,2 mm Hg). (Bei einigen Versuchen wurde bei der Destillation geringfügige Zersetzung beobachtet.) Ausbeute 46 g, d. s. 31% d. Th.

$C_3H_2NPCI_6$ (295,75). Ber.: C 12,18 (gef.: 12,96); H 0,68 (1,10); N 4,74 (5,16); P 10,47 (10,72); Cl 71,93 (70,06)%.

IR-Spektrum: 2980 ss, 1626 sst, 1435 m, 1385 sst, 1300 s, 1264 st, 1190 ss, 1136 s, 1118 s, 1005 s, 980 s, 914 s, 766 s, 706 s, 611 st, 590 st, 560 sst, 490 s, 460 s (cm^{-1}).

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. November 1972.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. E. FLUCK u. Dr. F. HORN
Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Stuttgart
BRD-7 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55