

Zur Kenntnis der Phosphornitrilchloride. II¹⁾

Reaktionen von nucleophilen Reagentien mit trimerem Phosphornitrilchlorid

VON MARGOT BECKE-GOEHRING, KARL JOHN UND EKKEHARD FLUCK

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Der Mechanismus der Substitutionsreaktionen bei der Einwirkung nucleophiler Reagentien auf das quasi-aromatische System des trimeren Phosphornitrilchlorids wird untersucht. 2, 3, 4 oder 6 Cl-Atome von $(\text{NPCl}_2)_3$ werden von nucleophilen Liganden leicht ersetzt. Stark nucleophile Reagentien greifen zunächst in 1- und in 3-Stellung an. Weitere Substitution erfolgt dann an der 5-Stellung des sechsgliedrigen Ringsystems. Bei schwachen Elektronendonatoren als Reagens findet Substitution in anderer Reihenfolge statt. Die Substitutionsregeln werden durch die Synthese von Isomeren gesichert. Mit dieser chemischen Beweisführung stehen die kernmagnetischen Resonanzspektren im Einklang, deren Aufnahme wir JOHN R. VAN WAZER verdanken.

Summary

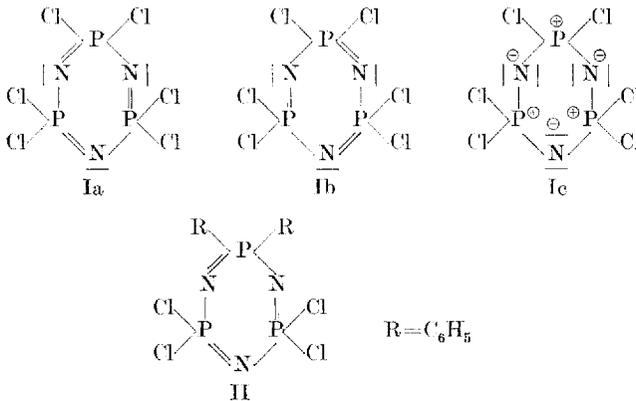
The effect of nucleophilic reagents on the quasi-aromatic system of trimeric phosphonitrilic chloride and the mechanism of the substitution reactions are investigated. 2,3,4 or 6 Cl-atoms of $(\text{PNCl}_2)_3$ are easily substituted by nucleophilic ligands. Strongly nucleophilic reagents attack in 1- or 3-position. Further substitution follows in 5-position of the sixmembered ring system. With weak electron donators as reagents substitution takes place in another sequence. The substitution rules are checked by the synthesis of isomers. The nuclear magnetic resonance spectra which we owe to J. R. VAN WAZER are in agree with the chemical reasoning.

Trimeres Phosphornitrilchlorid ist bezüglich seiner Struktur und zahlreicher chemischer Eigenschaften gut bekannt. Es stellt einen ebenen sechsgliedrigen Ring dar²⁾. Die Molekel hat aromatischen Cha-

¹⁾ Mitteilung I: M. BECKE-GOEHRING u. G. KOCH, Chem. Ber. **92**, 1188 (1959); vgl. a. M. BECKE-GOEHRING u. K. JOHN, Angew. Chem. **70**, 657 (1958).

²⁾ L. O. BROCKWAY u. W. M. BRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1551 (1943); A. M. DE FIQUELMONT, M. MAGAT u. L. OCHS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **208**, 1900 (1939); J. V. IRIBARNE u. D. G. DE KOWALEWSKI, J. chem. Physics **20**, 346 (1952); L. W. DAASCH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3403 (1954).

rakter, zu dem delokalisierte p_x - d_x -Bindungen beitragen³⁾. Danach kann man trimeres Phosphornitrilchlorid durch die Formeln Ia bis Ic beschreiben. Die Chloratome des trimeren Phosphornitrilchlorids lassen sich durch die verschiedensten Gruppen substituieren. Dabei ist es bemerkenswert, daß in den bisher bekannten Derivaten, die durch Umsetzen von I erhalten werden, immer eine gerade Anzahl von Chloratomen ersetzt ist. BODE und Mitarbeiter⁴⁾ konnten beweisen, daß bei der Substitution der Chloratome durch Phenylgruppen immer eine paarweise Substitution erfolgt, wie das durch Formel II wiedergegeben ist. Für die paarweise Substitution sprach



auch die Umsetzung mit aromatischen Diaminen, die zu Spiranen mit Phosphor als Spiroatom führt⁵⁾. Auf Grund dieser Ergebnisse hat man allgemein angenommen, daß bei allen Substitutionsreaktionen an trimerem Phosphornitrilchlorid ein paarweiser Ersatz der Chloratome erfolgt. Wir wendeten uns dieser Frage erneut zu, in der Hoffnung die Gründe für dieses bemerkenswerte Verhalten kennenzulernen und erste Substitutionsregeln für den anorganischen „Aromaten“ $(\text{NPCl}_2)_3$ aufzustellen.

Die Einwirkung stark nucleophiler Reagentien auf trimeres Phosphornitrilchlorid

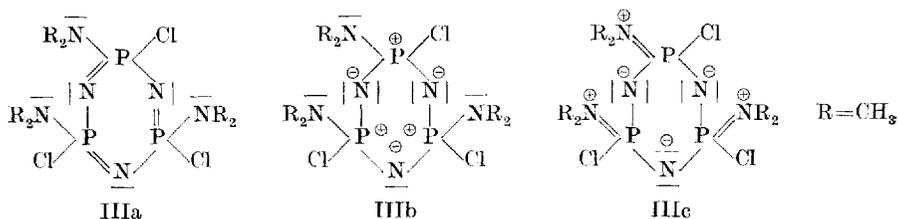
Wir untersuchten zunächst die Einwirkung von nucleophilen Reagentien wie Ammoniak oder Aminen. Man weiß seit langem, daß durch

³⁾ D. P. CRAIG, J. chem. Soc. [London] **1959**, 997. Vgl. auch R. A. SHAW, Chem. and Ind. **1959**, 412.

⁴⁾ H. BODE u. H. BACH, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 215 (1942).

⁵⁾ H. BODE, K. BÜTOW u. G. LIENAU, Chem. Ber. **81**, 547 (1948).

solche Reagentien besonders rasch zwei Cl-Atome des trimeren Phosphornitrilchlorids ersetzt werden⁵⁾. So setzt sich z. B. I mit Ammoniak sowohl in wäßriger Lösung wie auch mit NH_3 in flüssiger Form leicht zu einem Diamid um⁶⁾. Verwendet man an Stelle von Ammoniak Amine, so kann man die entsprechenden Diamino-tetrachlor-triphosphornitrile erhalten. Es zeigte sich, daß bei Verwendung eines Überschusses an Dimethylamin die Reaktion nicht bei der Stufe des Diamids stehen bleibt. Verwendet man auf ein Mol trimeres Phosphornitrilchlorid sechs Mole einer wäßrigen Lösung von Dimethylamin, so kann man Tris-N-dimethylamino-trichlor-triphosphornitril erhalten, das sich durch sein physikalisches Verhalten scharf von Bis-N-dimethylamino-tetrachlor-triphosphornitril unterscheidet. Dieser überraschende Befund ließ uns vermuten, daß bei der Umsetzung mit Dimethylamin vielleicht doch keine paarweise Substituierung der Cl-Atome erfolgte, sondern daß eine Substitution von an verschiedenen P-Atomen sitzendem Chlor eintritt. Wenn dies zutrifft, so sollte dem dreifach substituierten Produkt Formel III zukommen.



Diese Theorie wurde durch die Messung der kernmagnetischen Resonanz bestätigt. Das Spektrum⁷⁾ (Abb. 1) zeigt nur ein Resonanzmaximum mit einer chemischen Verschiebung gegenüber Orthophosphorsäure von $(-21 \pm 1) \cdot 10^{-6}$. Daraus ergibt sich, daß nur eine Art von Phosphoratomen in der Molekel vorhanden ist, eine Forderung, der nur der vorgeschlagene symmetrische Bau gerecht wird.

Die Ausbildung der mesomeren Form IIIc dürfte dabei einen weiteren nucleophilen Angriff von schwachen Basen auf die Molekel erschweren, während starke Basen weitere Substitutionen bewirken müßten. Dementsprechend er-

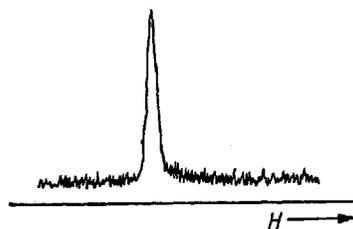


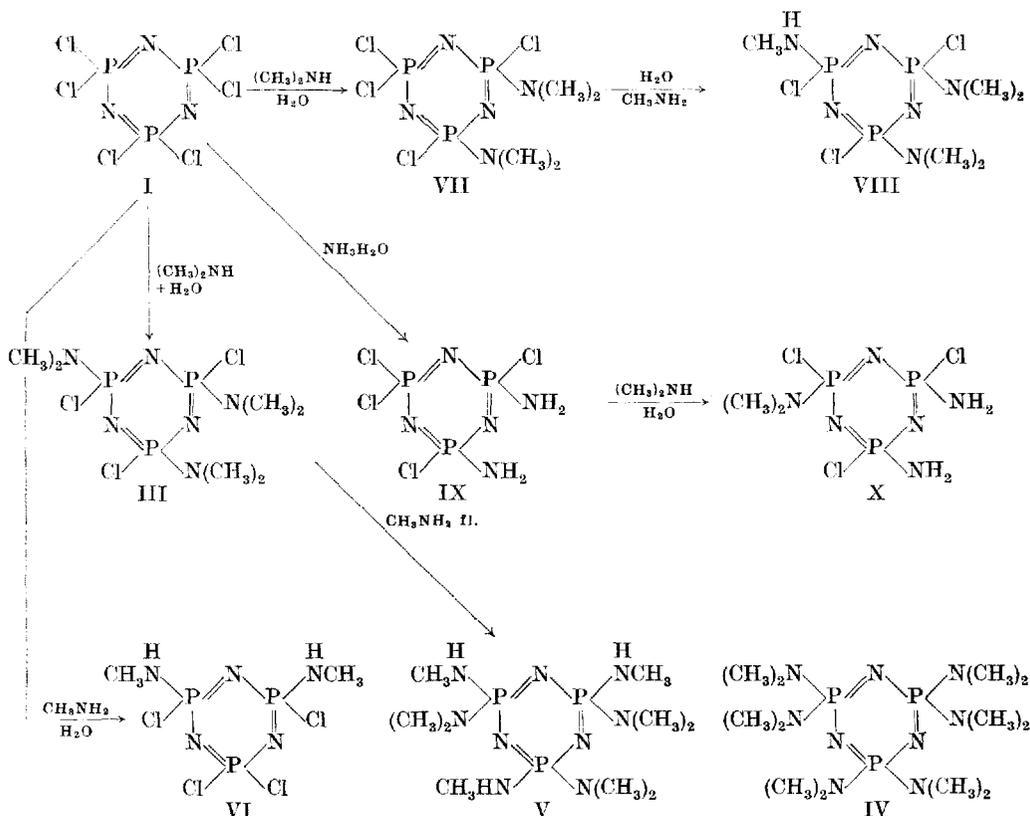
Abb. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von Tris-N-dimethylamino-trichlor-triphosphornitril

⁶⁾ H. N. STOKES, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 437 (1895).

⁷⁾ Messung von J. R. VAN WAZER, St. Louis, Miss. USA, Monsanto Chemical Co.

hält man durch Einwirkung von überschüssigem Dimethylamin auf I das hexasubstituierte Derivat IV, und durch Umsetzen von III mit der starken Base Monomethylamin wurde V hergestellt, während die schwache LEWIS-Base NH_3 auf III nicht weiter einwirkte.

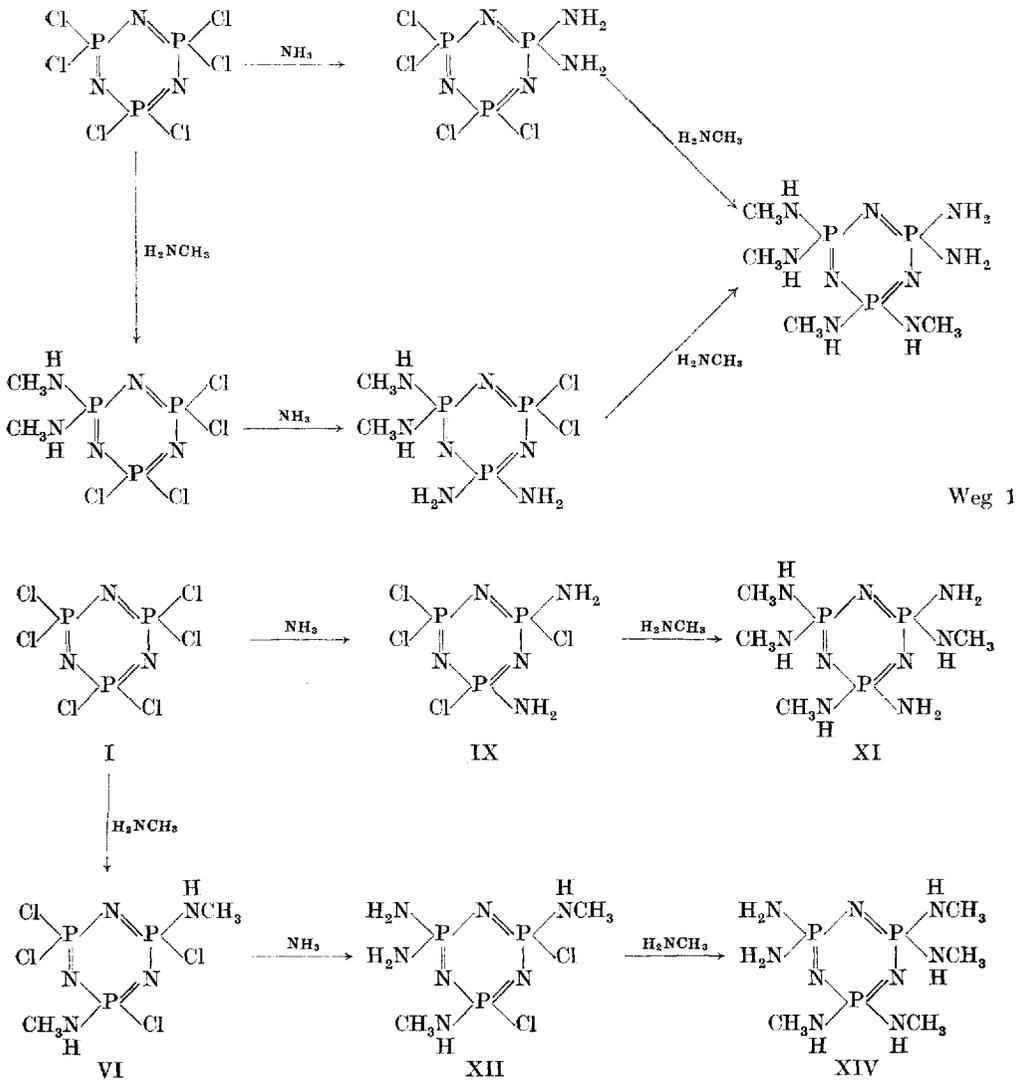
Die Herstellung von Tris-monomethylamino-trichlor-triphosphornitril gelang uns nicht. Bei der Umsetzung von I mit überschüssiger wäßriger Monomethylaminlösung wurde immer nur das zweifach substituierte Produkt VI erhalten, das durch erneute Behandlung mit Monomethylaminlösung nicht verändert wurde. Ein zweites dreifach substituiertes Phosphornitrilchlorid konnte aber gewonnen werden, wenn man die durch vorsichtigen Umsatz mit der äquivalenten Menge an Dimethylamin aus I hergestellte Verbindung VII mit wäßrigem Monomethylamin im Überschuß reagieren ließ; dabei entstand VIII. Ganz analog erhielten wir aus dem Diamid IX mit wäßrigem Dimethyl-



Schema A

amin das dreifach substituierte Phosphornitrilchlorid X. Diese Umsetzungen sind in Schema A wiedergegeben.

Die disubstituierten Produkte sind in der Weise formuliert, daß die Aminogruppen an verschiedene P-Atome gebunden sind. Ob diese Formulierung richtig ist, oder ob eine andere Formulierung, bei der die Aminogruppen an das gleiche P-Atom zu binden wären, angezeigt ist, mußten die folgenden Versuche beweisen:



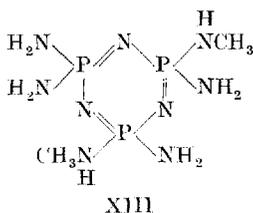
Schema B

Wir versuchten Diamino-tetrakis-monomethylamino-triphosphornitril herzustellen. Wenn die Substitution paarweise erfolgte, sollte man zu dem gleichen Produkt gelangen, gleichgültig ob man zunächst die NH_2 -Gruppen oder ob man zunächst die HNCH_3 -Gruppen einführte. In Schema B, Weg 1 ist dies dargestellt.

Wenn dagegen eine Substitution von 2 Cl-Atomen an verschiedenen P-Atomen stattfand, sollten über den Weg 2 zwei verschiedene Produkte gebildet werden, je nachdem ob man zuerst die NH_2 -Gruppen oder zwei HNCH_3 -Gruppen einführte.

Wir setzten Diamino-tetrachlor-triphosphornitril (IX) mit flüssigem Monomethylamin im Überschuß oder mit Monomethylamin in benzolischer Lösung um, trennten vom gleichzeitig gebildeten Methylammoniumchlorid ab und erhielten das Produkt XI. Eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung, aber mit anderem Bau konnten wir auf dem folgenden Weg erhalten. Wir stellten zunächst Bis-N-monomethylamino-triphosphornitril (VI) her und ließen dieses mit verflüssigtem Ammoniak reagieren. Es entsteht ein Gemisch von Bis-N-monomethylamino-diamino-dichlor-triphosphornitril (XII) und von hexasubstituiertem Produkt XIII. Diese beiden Stoffe können getrennt werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in heißem Benzol. Mit flüssigem Monomethylamin konnte aus dem tetrasubstituierten Produkt XII die Verbindung XIV hergestellt werden.

Die beiden isomeren Verbindungen XI und XIV unterscheiden sich durch ihren Schmelzpunkt. XI schmilzt bei $161,5^\circ\text{C}$, XIV bei 204°C ; der Mischschmelzpunkt zeigt eine starke Depression. Das Debyeogramm der Substanzen ist stark verschieden, und die Infrarotspektren sind ebenfalls verschieden (Abb. 4).



Durch die Synthese der beiden Isomeren dürfte Weg 2 und damit die teilweise „unpaarige Substitution“ bewiesen sein.

Mit den chemischen Befunden stehen die kernmagnetischen Resonanzspektren im Einklang. Wie schon GUTOWSKY, McCALL und

SLICHTER⁸⁾ sowie CALLIS, VAN WAZER, SHOOLERY und ANDERSON⁹⁾ gezeigt haben, ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie ein wertvolles Hilfsmittel, um Strukturbeweise in der Phosphorchemie durchzuführen. Bei den trimeren Phosphornitrilen ist dies besonders einfach, da prinzipiell nur drei Arten von Spektren zu erwarten sind. Wenn alle Atome chemisch gleichwertig sind (Abb. 2, Formel a), so ist nur eine einzige Resonanzlinie möglich. Dies ist z. B. der Fall im trimeren Phosphornitrilchlorid sowie bei der Verbindung III, deren Spektrum

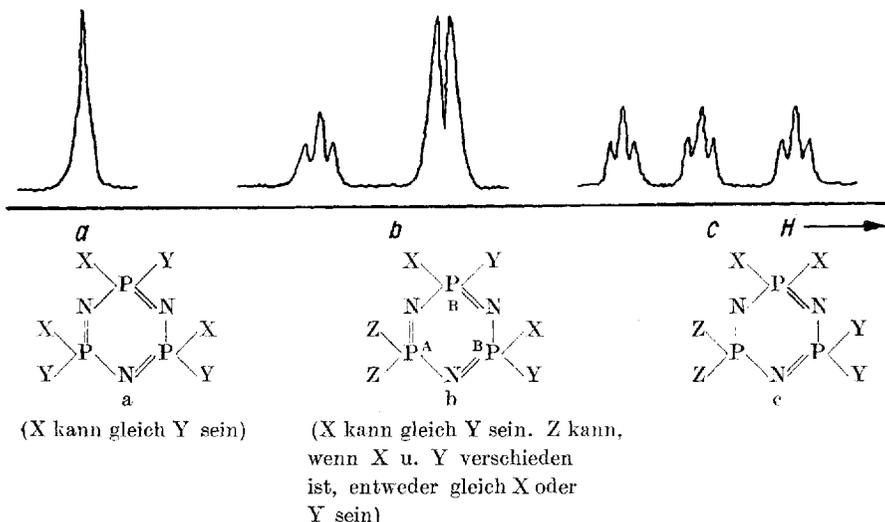


Abb. 2. Denkbare Kernresonanzspektren bei trimeren Phosphornitrilen von verschiedener Bauart

in Abb. 1 dargestellt ist. Liegen dagegen zwei chemisch gleichwertige P-Atome und ein davon verschiedenes — andersartig gebundenes — P-Atom vor (Abb. 2, Formel b), so sollte man zwei Resonanzlinien erwarten. Infolge der indirekten Spin-Spin-Kopplung zwischen den Phosphorkernen sind diese Linien aufgespalten. Der einsame Phosphorkern A, der mit zwei von ihm chemisch verschiedenen P-Atomen B über Stickstoffbrücken verbunden ist, zeigt eine Resonanzbande, die in ein Triplet aufgespalten ist mit dem Intensitätsverhältnis der Linien wie 1:2:1. Die beiden unter sich gleichen Phosphorkerne geben eine Re-

⁸⁾ H. S. GUTOWSKY, D. W. MCCALL u. C. P. SLICHTER, *J. chem. Physics* **21**, 279 (1953); H. S. GUTOWSKY u. D. W. MCCALL, *J. chem. Physics* **22**, 162 (1954).

⁹⁾ C. F. CALLIS, J. R. VAN WAZER, J. N. SHOOLERY u. W. A. ANDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2719 (1957).

sonanzlinie, die ein Dublett mit dem Intensitätsverhältnis 1:1 darstellt. Die Fläche unter dem Dublett sollte doppelt so groß sein wie die unter dem Triplett, wenn die Formel b zur Beschreibung der Molekel geeignet ist. Ob das Triplett links oder rechts vom Dublett auftritt, hängt davon ab, ob die chemische Verschiebung des Phosphorkerns A negativer oder positiver als die Verschiebung der anderen P-Kerne ist — das ist also letzten Endes von der Elektronegativität der Liganden abhängig¹⁰⁾. Sind in der Molekel trimerer Phosphornitrile drei chemisch nicht äquivalente P-Kerne vorhanden (Abb. 2, Formel e), so sind drei Triplets zu erwarten, die alle die gleiche Fläche bedecken.

Bei dieser Betrachtungsweise ist vorausgesetzt, daß eine eventuelle Kopplung zwischen den Liganden und den P-Atomen des Rings nicht auftritt.

Neben dem Spektrum von III, das dem Typ a entspricht, wurden noch mehrere Spektren vom Typ a aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen von diesen Substanzen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die chemischen Verschiebungen sind abhängig von der Elektronegativität der Liganden¹⁰⁾.

Tabelle 1

Chemische Verschiebungen bei trimeren Phosphornitrilen, in denen die P-Atome chemisch gleichwertig sind

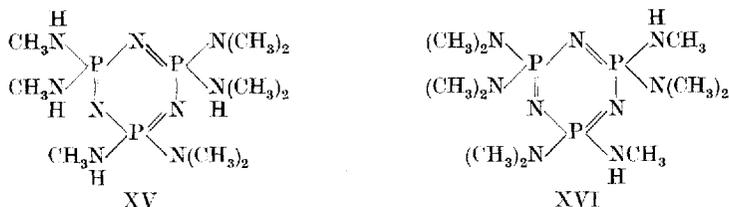
$[\text{NPCI}_2]_3$	$(-19 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
$\{\text{NPCI}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\}_3$	$(-21 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
$\{\text{NP}[\text{HNCH}_3]_2\}_3$	$(-24 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
$\{\text{NP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}_3$	$(-25 \pm 1) \cdot 10^{-6}$

Wie man sieht, ist die chemische Verschiebung, die durch Dimethylaminogruppen bestimmt wird, fast identisch mit der, die durch Monomethylaminogruppen

hervorgerufen wird. Daher ergeben auch die Verbindungen XV und XVI ein Spektrum vom Typ a (gemessene chemische Verschiebung $-25 \cdot 10^{-6}$). Dasselbe gilt für die Resonanzspektren von V und VIII. Nicht ganz so verständlich ist es vielleicht auf den ersten Blick, daß auch die Verbindungen VI und VII ein Spektrum vom Typ a aufweisen. Die Maxima sind zwar in diesen Fällen verbreitert; aber jede der beiden Substanzen zeigt nur ein Maximum, weil, obgleich die P-Atome nicht streng gleichwertig sind, die durch nur eine NPCI_2 -Gruppe bedingte Verschiebung neben der durch zwei $\text{NPCI}(\text{NR}_2)$ (bzw. durch zwei $\text{NPCI}(\text{NHR})$ -Gruppen) bedingten Verschiebung nicht mehr sichtbar ist. Die beiden zu erwartenden Maxima sind in diesen Fällen nicht mehr aufgelöst worden.

¹⁰⁾ J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY u. R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956).

Besonders aufschlußreich ist das Spektrum der Verbindung XII, das ganz so gebaut ist, wie man es bei Typ b erwarten sollte (Abb. 3). Es zeigt ein Triplett (1) und ein Dublett (2). Die Fläche unter der



Bande (1) steht zur Fläche unter der Bande (2) im gemessenen Verhältnis 1:1,7. Da die chemische Verschiebung der NP(NH₂)₂-Gruppe negativer ist als die der NP(NHCH₃)Cl-Gruppe, liegt das Triplett links vom Dublett. Das Intensitätsverhältnis der Banden zeigt, daß zwei P-Atome (NHCH₃)Cl-Gruppen als Liganden tragen, und nur ein P-Atom mit zwei NH₂-Gruppen verbunden ist.

Auch die Verbindung XVII, die völlig analog XI gewonnen werden kann, wenn man an Stelle von Monomethylamin Dimethylamin zur Umsetzung mit IX verwendet, zeigt ein Resonanzspektrum von Typ b. Das Maximum (1) ist den Atomen B, das Maximum (2) dem P-Atom A zuzuordnen. Diese Zuordnung steht in Übereinstimmung mit der bereits oben erwähnten Tatsache, daß die durch die NH₂-Gruppen verursachte Abschirmung verhältnismäßig gering ist und die chemische Verschiebung daher ziemlich negativ. Das Verhältnis der Intensitäten von (1):(2) verhält sich nach unserer Messung wie 2,1:1. Würden in Verbindung XVII die NH₂-Gruppen an dem gleichen P-Atom sitzen, so müßte das Intensitätsverhältnis gerade umgekehrt sein.

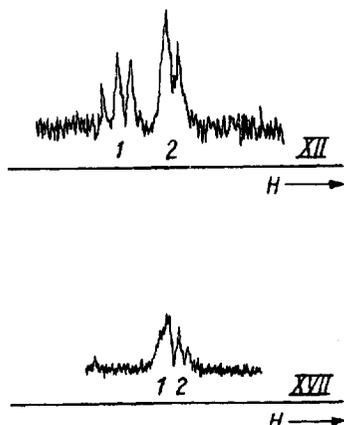
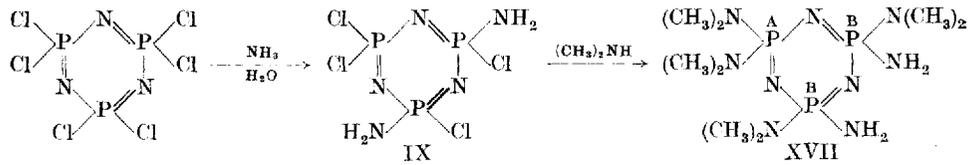


Abb. 3. Kernresonanzspektren von Bis-monomethylamino-diamino-dichlor-triphosphornitril (XII) und von Tetrakisdimethylamino-diamino-triphosphornitril (XVII)



Zu dem Spektrum von XVII sei noch bemerkt, daß das Triplett wegen der zu geringen Auflösung nicht gut beobachtet werden kann; die Aufspaltung der Linie (1) in ein Dublett ist noch erkennbar.

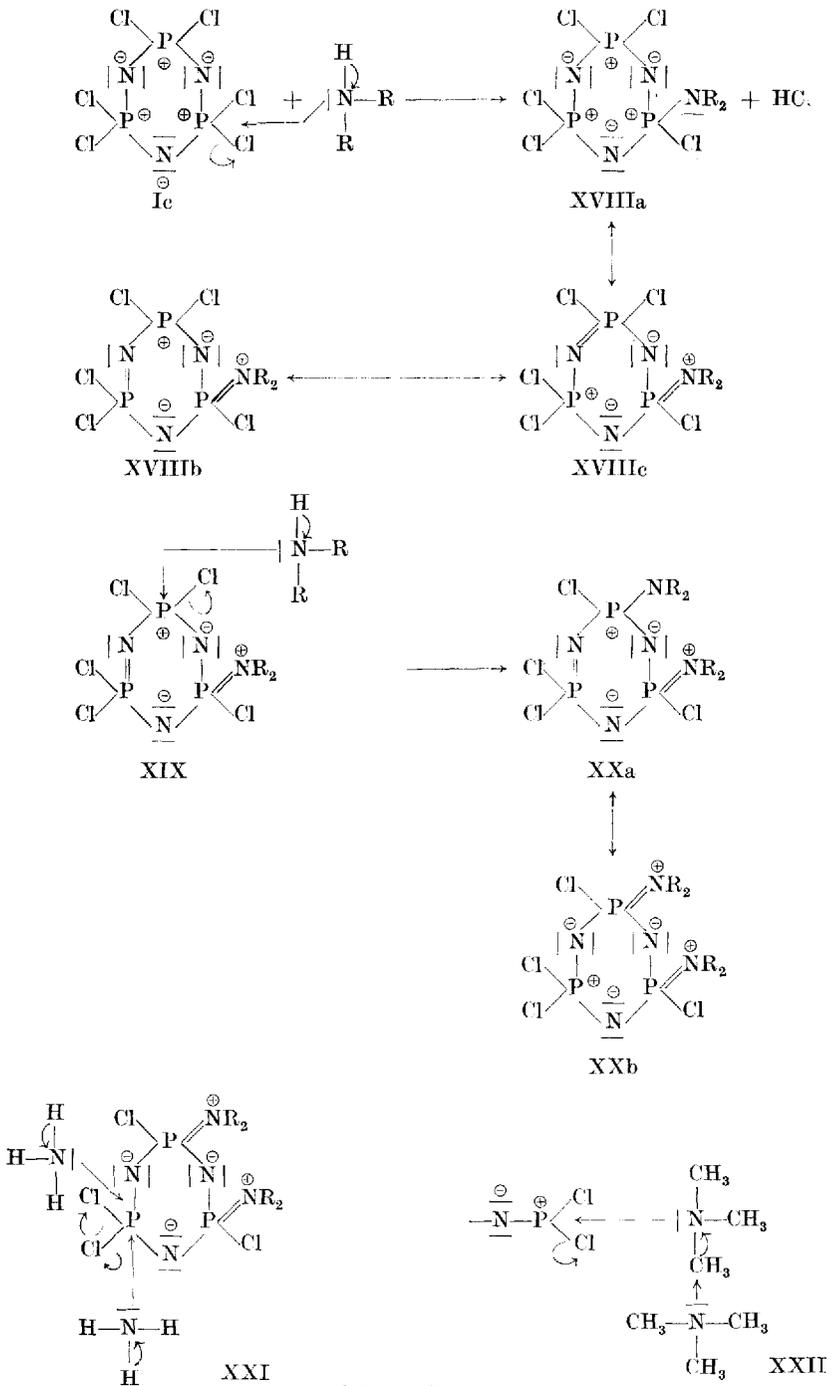
Deutung des Verhaltens von trimerem Phosphornitrilchlorid gegen nucleophile Reagentien

Eine Erklärung für das Verhalten von $[\text{NPCI}_2]_3$ gegen stark nucleophile Reagentien ergibt sich zwanglos aus folgender Überlegung (Schema C).

Im Sinne einer S_N -Reaktion greift das nucleophile Reagens an einem der P-Atome des Phosphornitrilchlorid-Ringsystems an. Diese Umsetzung dürfte von der mesomeren Form Ic des $[\text{NPCI}_2]_3$ aus besonders leicht verständlich sein. Die Ablösung eines der Cl-Atome als Cl^- erfolgt als eine Konsequenz dieses Angriffs. Sind die Donatoreigenschaften des Reagens nun ausreichend groß, so kann sich das Elektronensystem des Substitutionsprodukts (XVIIIa) unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen P-Atom und Donatoratom im Sinne von XVIIIb bzw. XVIIIc verschieben. Der weitere Angriff des nucleophilen Reagens erfolgt dann nicht an dem gleichen P-Atom; er setzt vielmehr an einem zweiten P-Atom ein, an dem die Elektronendichte besonders klein sein muß. Wieder kann, wie das XIX zeigt, eine S_N -Reaktion stattfinden. Diese beiden S_N -Reaktionen werden, da die Elektronendichte nach Einführung eines Substituenten noch nicht sehr verschieden von der im unsubstituierten Ring I ist, nicht sehr verschiedene Geschwindigkeiten besitzen. Das entstandene Produkt XXa kann sich unter Ausbildung der Doppelbindungen zwischen P- und Donator-Atomen stabilisieren (XXb). Diese Disubstitutionsprodukte sind nun ziemlich beständig; denn die Gesamtelektronendichte an den P-Atomen des Rings ist jetzt schon verhältnismäßig groß. Ein weiterer Angriff von nucleophilen Reagentien muß an dem dritten P-Atom erfolgen, an dem die Elektronendichte nun am kleinsten ist. Durch schwächere Elektronendonatoren werden beide Cl-Atome an diesem dritten P-Atom substituiert, bevor ein Angriff auf die beiden bereits an Donatoratome gebundenen P-Atome erfolgt (XXI). Erst ein energischer Angriff starker Elektronendonatoren führt schließlich zum hexasubstituierten Phosphornitril.

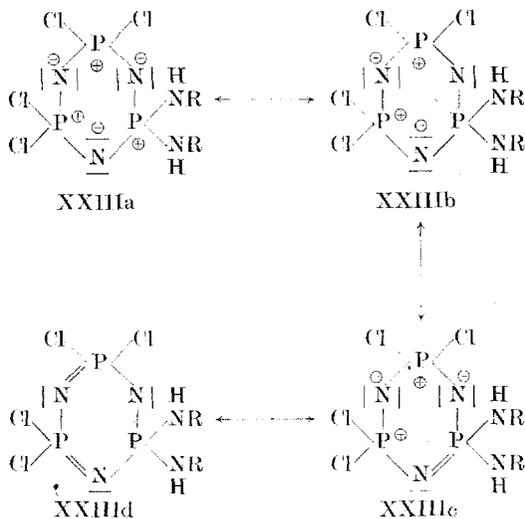
Dieser Mechanismus ist unabhängig davon möglich, ob die Donatormolekel als Proton abdissoziierbaren Wasserstoff enthält oder nicht. Kürzlich¹¹⁾ ist gezeigt worden, daß Trimethylamin lebhaft mit $[\text{NPCI}_2]_3$ reagiert. Formel XXII macht die dabei beobachtete Bildung von $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, bzw. die Abspaltung von CH_3Cl verständlich.

¹¹⁾ A. B. BURG u. A. P. CARON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 836 (1959).



Schema C

Der Mechanismus ist ein anderer (Schema D), wenn man schwache Basen zur Reaktion bringt. Sind die Donatoreigenschaften der Base nicht größer als die der Ring-Stickstoffatome, so kann kein Zwischenprodukt wie XVIIIb bzw. XVIIIc auftreten, durch das die nächste Donatormolekel an das zweite P-Atom dirigiert wird. Es tritt vielmehr eine Substitution von zwei Cl-Atomen, die an dem gleichen P-Atom sitzen, ein. Dies geschieht offenbar, wenn man die schwache Base o-Phenylen-diamin oder andere aromatische Amine verwendet⁵⁾.



Schema D

R = Aryl

Der weitere Angriff starker Basen auf die Verbindungen XXIII erfolgt dann so, wie das in Schema C bei dem Angriff auf Ic bzw. XIX beschrieben ist, d. h. er tritt an verschiedenen P-Atomen auf¹²⁾. So ist es zu erklären, daß BODE und Mitarbeiter⁵⁾ die gleichen Substanzen erhielten, wenn sie erst mit o-Phenylen-diamin und anschließend mit 2 NH₂-Resten substituierten oder wenn sie eine Substitution in umgekehrter Reihenfolge vornahmen.

Experimentelles

Disubstituierte Phosphornitrilchloride

1. Bis-N-monomethylamino-tetrachlor-triphosphornitril: (VI)

Man löst 0,1 Mol Triphosphornitrilchlorid in 300 ml Äther, bringt die Lösung in eine Druckflasche und versetzt mit 42 g (0,43 Mol) einer 30,5proz. wäßrigen Lösung von Mono-

¹²⁾ Vgl. auch die dritte Mitteilung dieser Reihe.

methylamin. Die Druckflasche wird sofort verschlossen und 10 bis 15 Minuten geschüttelt. Es tritt eine exotherme Reaktion ein. Man trennt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit CaCl_2 und zieht den Äther im Vakuum ab. Der Rückstand wird aus Ligroin (140 bis 180°) umgelöst. Beim langsamen Abkühlen der Lösung kristallisiert die Verbindung VI in kleinen Blättchen aus. Ausbeute: 62% d. Th. Fp. 85° (BORK u. Mitarb.⁵⁾ geben 98° an; dies konnte aber nicht bestätigt werden).

Analyse: ber. $\text{P}_3\text{N}_5\text{C}_2\text{H}_8\text{Cl}_4$ (336,9)
 P 27,6; N 20,8; Cl 42,1;
 gef. N 21,0; Cl 42,1.

2. Bis-N-dimethylamino-tetrachlor-triphosphornitril: (VII)

Man verfährt wie unter 1. beschrieben, verwendet aber zur Umsetzung mit dem Triphosphornitrilchlorid 62 g (0,42 Mol) einer 30proz. wäßrigen Dimethylaminlösung. Das Rohprodukt kann aus Ligroin umkristallisiert, oder durch Hochvakuumsublimation gereinigt werden. Ausbeute: 40% d. Th. Fp. 103° .

Analyse: ber. $\text{P}_3\text{N}_5\text{Cl}_4\text{C}_4\text{H}_{12}$ (364,9)
 P 25,5; N 19,2; Cl 38,9; C 13,2; H 3,3;
 gef. P 25,6; N 19,4; Cl 38,8; C 13,3; H 3,1; MG 355 (kryoskop. Benzol).

Trisubstituierte Phosphornitrilchloride¹³⁾

3. Tris-N-dimethylamino-trichlor-triphosphornitril: (III)

Man verfährt wie unter 2. beschrieben, setzt aber 0,1 Mol Triphosphornitrilchlorid mit 87,5 g (0,63 Mol) einer 30proz. Dimethylaminlösung um, die man zu der Phosphornitrilchloridlösung in einem Guß zugibt. Man erhält 18,3 g Rohprodukt, das aus Ligroin umkristallisiert wird. Ausbeute: 28% d. Th. Seidenglänzende, farblose Nadeln, Fp. 107° .

Analyse: ber. $\text{P}_3\text{N}_6\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Cl}_3$ (373,6)
 P 24,9; N 22,5; Cl 28,5; C 1,9; H 4,9;
 gef. P 25,2; N 22,6; Cl 28,5; C 1,9; H 4,3; MG 360 (kryoskop. Benzol).

4. Diamino-N-dimethylamino-trichlor-triphosphornitril: (X)

Man verwendet 4,81 g des Diamids (IX), das im Gegensatz zu der Vorschrift von DE FIQUELMONT¹⁴⁾ aus Äther umgelöst wurde, und setzt, wie unter 1. beschrieben, mit 7,87 g (0,055 Mol) 20proz. Dimethylaminlösung um. Ausbeute: 33% d. Th. Fp. 87° .

Analyse: $\text{P}_3\text{N}_6\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Cl}_3$ (317,5)
 ber. P 29,3; N 26,5; Cl 33,5; C 7,6; H 3,2;
 gef. P 29,2; N 25,8; Cl 33,4; C 7,9; H 3,3; MG 325 (kryoskop. Benzol).

5. Bis-N-dimethylamino-N-monomethylamino-trichlor-triphosphornitril: (VIII)

Wie oben beschrieben wurden 0,1 Mol der Verbindung VII mit 0,4 Mol Monomethylaminlösung umgesetzt. Fp. (aus Ligroin) 82° .

¹³⁾ Ein weiteres trisubstituiertes Phosphornitrilchlorid ist von S. K. RAY und R. A. SHAW, Chem. and Ind. 1959, 53, hergestellt worden.

¹⁴⁾ A. M. DE FIQUELMONT, Ann. Chim. 12, 169 (1939).

Analyse: $P_3N_6C_8H_{16}Cl_3$ (359,5)

ber. P 25,9; N 23,4; C 129,6; Cl 6,7; H 4,5;

gef. P 26,1; N 23,5; Cl 29,7; C 16,8; H 4,8; MG 359 (Kryoskop. Benzol).

Tetrasubstituierte Phosphornitrilchloride¹⁵⁾

6. Bis-N-monomethylamino-diamino-dichlor-triphosphornitril: (XII)

Die Verbindung VI wird mit überschüssigem verflüssigtem NH_3 umgesetzt. Dazu kondensiert man trockenes Ammoniak in einem mit einem gut wirkenden Trockenrohr versehenen Gefäß. Man erwärmt bis nahe an den Siedepunkt des Ammoniaks und trägt soviel von der Verbindung VI ein, daß Ammoniak immer in großem Überschuß vorhanden ist. Man dampft das Ammoniak ab und extrahiert das Reaktionsgemisch anschließend mit heißem Benzol. Langsam löst sich die gesuchte Verbindung aus dem Reaktionsgemisch heraus. Aus kaltem Benzol kristallisiert die Verbindung in federfahnenartigen, farblosen Kristallen aus, Fp. 140° . Ausbeute: 24% d. Th.

Analyse: $P_3N_7C_2H_{12}Cl_2$ (298,0)

ber. P 31,2; N 32,9; Cl 23,8; C 8,1; H 4,1;

gef. P 31,0; N 33,1; Cl 23,7; C 8,3; H 4,3; MG 300 (Kryoskop. aus Wasser).

Hexasubstituierte Phosphornitrile

7. Hexakis-N-dimethylamino-triphosphornitril: (IV)

Die Darstellung dieser Substanz kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Die Ausbeute ist in allen Fällen fast quantitativ.

a) Man kondensiert überschüssiges Dimethylamin in Äther oder Chloroform und setzt unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kühlung Phosphornitrilchlorid in ätherischer Lösung langsam zu. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Einleiten von Dimethylamin erwärmt und 20 bis 30 Stunden lang im Sieden gehalten. Das gleichzeitig gebildete Dimethylammoniumchlorid wird abfiltriert. Man dampft das Lösungsmittel ab und erhält die gesuchte Verbindung, die aus absolutem Dimethylformamid umkristallisiert wird.

b) Man kondensiert Dimethylamin in einem Bombenrohr oder Autoklaven und versetzt unter Feuchtigkeitsausschluß mit Phosphornitrilchlorid. Man verschließt das Reaktionsgefäß, schüttelt und erwärmt etwa 24 Stunden lang auf 60° . Das Dimethylamin, das im Überschuß vorhanden sein mußte, wird abgedampft, das Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers kristallisiert man aus absolutem Dimethylformamid um.

c) In einer großen Kühlfalle kondensiert man Dimethylamin. Man läßt bis auf den Siedepunkt des Amins erwärmen und trägt dann unter Feuchtigkeitsausschluß und lebhaftem Rühren Phosphornitrilchlorid ein. Die Zugabe kann so lange erfolgen, bis sich Niederschläge abzuschcheiden beginnen. Man läßt dann das Amin abdampfen. Das gebildete Reaktionsprodukt wird, wie unter b) beschrieben, weiter aufgearbeitet.

Grobe, farblose Blättchen Fp. 100° .

¹⁵⁾ Ein weiteres tetrasubstituiertes Phosphornitrilchlorid vgl. bei S. K. RAY und R. A. SHAW¹³⁾.

Analyse: $P_3N_9C_{12}H_{36}$ (399,4)
 ber. P 23,3; N 31,6; C 36,1; H 9,1;
 gef. P 23,3; N 31,3; C 36,3; H 8,8; MG 391 (kryoskop. Benzol).

8. Hexakis-N-monomethylamino-triphosphornitril:

Die Substanz wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren a) und c) hergestellt. Zur Trennung der Substanz von Monomethylammoniumchlorid kann man entweder etwa 20mal mit verflüssigtem Ammoniak auswaschen¹⁶⁾ — die Substanz fällt danach analysenrein an —, oder man kann mit absolutem Chloroform bei 40° behandeln, unter Feuchtigkeitssausschluß filtrieren und das nach dem Abdampfen des Chloroforms erhaltene Produkt aus Dimethylformamid umkristallisieren. Die Substanz beginnt bei 190° zu sublimieren und schmilzt bei 258°. Sie ist in Äther und Benzol unlöslich, aber in Wasser, Chloroform und heißem Dimethylformamid löslich.

Analyse: $P_3N_9C_6H_{24}$ (315,3)
 ber. P 29,5; N 40,0; C 22,9; H 7,7;
 gef. P 29,6; N 40,0; C 23,1; H 7,6; MG 313 (kryoskop. Wasser).

9. Diamino-tetrakis-N-dimethylamino-triphosphornitril: (XVII)

Man geht von dem Diamid IX aus und arbeitet nach dem unter 7. beschriebenen Verfahren a) oder c). Bei Anwendung von Verfahren a) ist Äther als Medium zweckmäßig, da die gesuchte Verbindung in Äther gut löslich ist. Die Reaktionszeit beträgt 40 bis 45 Stunden. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wird durch Hochvakuumsublimation gereinigt (Badtemperatur etwa 135°). Das nach Verfahren c) erhaltene Rohprodukt wird mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers reinigt man durch Hochvakuumsublimation. Fp. 144° (bei raschem Erhitzen).

Analyse: $P_3N_9C_8H_{28}$ (343,3)
 ber. P 27,1; N 36,7; C 28,0; H 8,2;
 gef. P 27,0; N 36,9; C 28,1; H 8,2; MG 340 (kryoskop. Wasser).

10. Diamino-tetrakis-N-monomethylamino-triphosphornitril: (XI)

Wie unter 9. beschrieben läßt sich diese Substanz von IX ausgehend nach Verfahren a) oder b) herstellen. Die Trennung des gesuchten Stoffes von Monomethylammoniumchlorid geschieht am besten durch Ausziehen mit verflüssigtem Ammoniak. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Dimethylformamid Fp. 161,5°. Die farblose Substanz ist in Wasser gut löslich, in Benzol und Äther unlöslich.

Analyse: $P_3N_9C_4H_{20}$ (287,2)
 ber. P 32,4; N 43,9; C 16,7; H 7,0;
 gef. P 32,7; N 44,1; C 17,3; H 6,8; MG 281 (kryoskop. Wasser).

11. Diamino-tetrakis-N-monomethylamino-triphosphornitril: (XIV)

Man geht von Verbindung XII aus. Diese wird nach dem oben beschriebenen Verfahren c) mit flüssigem Monomethylamin umgesetzt. Zur Trennung des Reaktionsgemisches wird mit verflüssigtem Ammoniak ausgewaschen. Die gesuchte Verbindung bleibt zurück. Die Substanz ist sehr hygroskopisch. Fp. 204° unter Zersetzung.

¹⁶⁾ M. GOEHRRING u. K. NIEDENZU, Chem. Ber. **89**, 1768 (1956).

Analyse: $P_3N_9C_4H_{20}$ (287,2)

ber. P 32,4; N 43,9; C 16,7; H 7,0;

gef. P 32,7; N 44,1; C 16,5; H 6,8; MG 285 (kryoskop. Wasser).

Das Infrarotspektrum der beiden isomeren Verbindungen XI und XIV ist in Abb. 4 dargestellt.

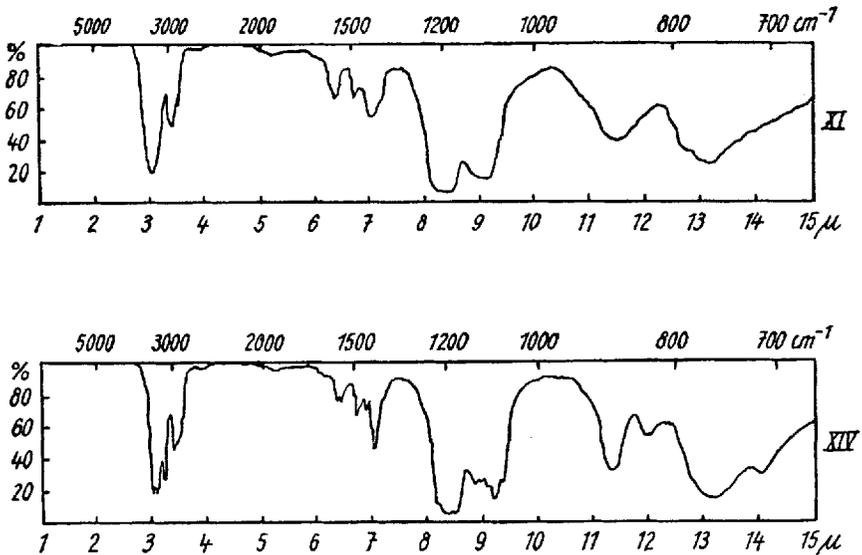


Abb. 4. Infrarotspektren der beiden isomeren Diamino-tetrakis-N-monomethylamino-triphosphornitrile. (In KBr)

12. Bis-N-Dimethylamino-tetrakis-N-monomethylamino-triphosphornitril: (XV)

Man geht von Verbindung VII aus und setzt nach Verfahren c) mit flüssigem Monomethylamin um. Man wäscht mit verflüssigtem Ammoniak zur Trennung von Methylammoniumchlorid aus. Die Substanz wird aus absolutem Dimethylformamid umkristallisiert, aus dem sie nach längerem Kühlen und Animpfen gewonnen werden kann. Fp. 124°. Der Stoff ist löslich in Wasser und Dimethylformamid sowie in heißem Benzol.

Analyse: $P_3N_9C_8H_{28}$ (343,3)

ber. P 27,1; N 36,7; C 28,0; H 8,2;

gef. P 27,6; N 36,9; C 27,9; H 8,5; MG 337 (kryoskop. Wasser).

13. Bis-N-monomethylamino-tetrakis-N-dimethylamino-triphosphornitril: (XVI)

Man geht von Verbindung VI aus und arbeitet im übrigen wie unter 12. beschrieben. Die Trennung von Dimethylammoniumchlorid geschieht durch Auswaschen mit ver-

flüssigstem Ammoniak. Die Verbindung beginnt bei 95° zu sublimieren und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 125°.

Analyse: $P_3N_9C_{10}H_{32}$ (371,4)
 ber. P 25,0; N 34,0; C 32,3; H 8,7;
 gef. P 25,4; N 34,2; C 32,6; H 8,6; MG 371 (kryoskop. Wasser).

14. Tris-N-dimethylamino-tris-N-monomethylamino-triphosphornitril: (V)

7,5 g der Verbindung III werden zu 150 ml trockenem Monomethylamin gegeben. Verbindung III löst sich in dem Amin auf. Man erwärmt vorsichtig zum Sieden und läßt etwa 100 ml des Amins abdampfen. Dabei beginnt die Ausscheidung der Reaktionsprodukte. Man dampft vollständig ab und trennt die Reaktionsprodukte durch Auswaschen mit verflüssigtem Ammoniak. Der Rückstand kann aus Ligroin umkristallisiert werden. Ausbeute: 80% d. Th. Fp. 119°.

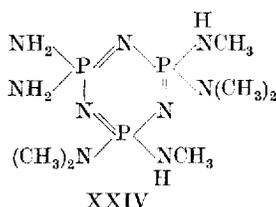
Analyse: $P_3N_9C_9H_{30}$ (357,3)
 ber. P 26,0; N 35,3; C 30,3; H 8,5;
 gef. P 26,5; N 35,4; C 29,9; H 8,3; MG 360 (kryoskop. Benzol).

15. Diamino-bis-N-monomethylamino-bis-N-dimethylamino-tri-phosphornitril:

Um diese hexasubstituierte Verbindung mit drei verschiedenen Liganden zu erhalten, geht man von XII aus. Es wird mit flüssigem Dimethylamin nach Verfahren c) umgesetzt. Aus dem Gemisch der Reaktionsprodukte kann man Dimethylammoniumchlorid mit verflüssigtem Ammoniak herauslösen. Dieses Verfahren ist aber verlustreich, weil die Verbindung selbst in NH_3 ziemlich gut löslich ist. Man kann auch die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch mit heißem Benzol extrahieren. Fp. 76°.

Analyse: $P_3N_9C_6H_{24}$ (315,3)
 ber. P 29,5; N 40,0; C 22,9; H 7,7;
 gef. P 29,7; N 40,1; C 22,9; H 7,4; MG 312 (kryoskop. Benzol).

Nach dem im theoretischen Teil Gesagten kommt der Verbindung bei diesem Darstellungsweg die Formel XXIV zu.



Der eine von uns (K. JOHN) hat dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemischen Industrie) für ein Stipendium zu danken.

Besonders danken wir Dr. J. R. VAN WAZER für das große Entgegenkommen, das er uns dadurch erwiesen hat, daß er die kernmagnetischen Resonanzspektren unserer Substanzen aufgenommen hat.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1959.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Professor Dr. Günther Rienäcker, Berlin N 4, Hessische Str. 1-2;
für den Anzeigenteil: DEWAG-Werbung Leipzig, Leipzig C 1, Friedrich-Ebert-Str. 110, Ruf 7851.
Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste 4; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18B;
Fernruf: 27 681 und 27 682. ZLN 5058

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 214/59