

Aminophosphane. IX¹⁾

N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen

Von H. G. MARDERSTEIG, L. MEINEL und H. NÖTH

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Silazanspaltung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ durch $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ liefert $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNHSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$, dessen Thermolyse oder Deprotonierung zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ führt. Die Reaktion des Silylphosphazens mit Diphenylphosphorchlorid ergibt $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$, aus dem pyrolytisch N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen entsteht.

Summary

Interaction of bromotriphenylphosphonium bromide with hexamethyldisilazane in acetonitrile yields the phosphonium salt $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNHSi}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$. Its pyrolysis or deprotonation leads to N-trimethylsilyl-triphenylphosphazene which on reaction with $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ gives $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. The reversible transformation of this heptaphenyl-triphosphorous nitride chloride to $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ is described as well as its reaction with sulfur to $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Die MICHAELIS-ARBUSOV-Reaktion ist eine der bekanntesten Redoxreaktionen in der Phosphorchemie und zur Synthese von P—C-Bindungen aus P—O—C-Bindungen geeignet. Ihre Ursache ist in der hohen thermodynamischen Stabilität der P=O-Bindung zu sehen. Den zahlreichen Beispielen dieses Reaktionstyps stehen nur wenige einer Anti-ARBUSOV-Umlagerung zur Seite, so die Umwandlung von $(\text{CF}_3)_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ in $(\text{CF}_3)_2\text{POH}^2)$ und die Bildung von $\text{P}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3](\text{OR})_2$ aus $(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^3)$. Dieser $\text{P}(\text{OR})_3/(\text{O})\text{PR}(\text{OR})_2$ -Umlagerung stehen bisher nur wenige Beispiele einer Phosphazan-Phosphazen-Umwandlung bzw. -Tautomerie zur Seite⁴⁾.

¹⁾ VIII. Mitteilung: H. NÖTH u. L. MEINEL, Z. anorg. allg. Chem. **349**, 225 (1967).

²⁾ J. E. GRIFFITH u. A. B. BURG, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 12; J. Amer. chem. Soc. **84**, 3442 (1962).

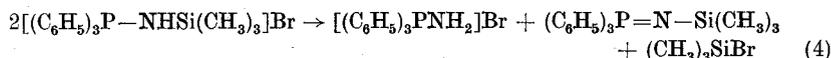
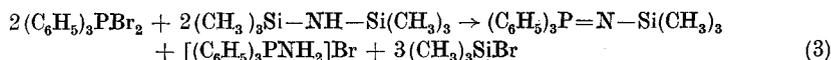
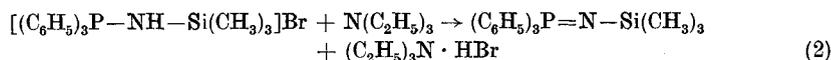
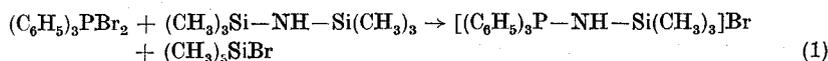
³⁾ K. ISSLEIB u. B. WALTHER, Angew. Chem. **79**, 59 (1967).

⁴⁾ A. SCHMIDPETER u. J. EBELING, Angew. Chem. **80**, 197 (1968).

Auf das Problem einer Phosphazan-Phosphazen-Umwandlung stießen wir bei der Einwirkung von Diphenylphosphorchlorid auf $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹⁾, da an Stelle eines Tris(diphenylphosphino)-amins $\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ das Phosphazen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entstand. Überraschend in diesem Zusammenhang war die Bildung des Salzes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}=\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Diphenylphosphorchlorid unter P—P-Verknüpfung. Um zu überprüfen, ob diese generell in Systemen $\geq\text{P}=\text{N}-\text{P}<$ erfolgt, untersuchten wir das Verhalten eines weiteren Vertreters dieser Klasse, des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁾.

Zur Reaktion von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$

Zur Darstellung von N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen bietet sich die Si—N-Spaltung von N-Trimethylsilyl-triphenylphosphazen mittels Diphenylphosphorchlorid an. N-Trimethylsilyl-triphenylphosphazen wurde erstmals von BIRKHOFFER et al. durch Einwirkung von Trimethylsilylazid auf Triphenylphosphin erhalten⁶⁾. Zwar werden dieser Syntheseweg und das Trimethylsilylazid als ungefährlich beschrieben, doch kann bei der relativ leicht stattfindenden Hydrolyse von Trimethylsilylazid freie HN_3 auftreten und zu unerwünschten Nebenerscheinungen Anlaß geben. Wir vermieden daher diese Synthese des Trimethylsilyl-triphenylphosphazens und stellten es statt dessen nach der durch (1) und (2) beschriebenen Zweistufenreaktion dar.



Schritt (1) ist in Acetonitril-Lösung auszuführen, denn im unpolaren Medium, wie Benzol, verläuft die Reaktion erst bei erhöhter Temperatur im wesentlichen nach (3). Unter diesen Reaktionsbedingungen findet nämlich bereits die nach (4) ablaufende thermische Zersetzung des Triphenyl-trimethylsilylamino-phosphonium-bromids statt, die in Abwesenheit von Benzol am reiner in Salz erst bei 130 °C einsetzt. Eingeleitet wird die kontrollierte Zersetzung dieses Salzes wohl durch eine $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ -Eliminierung. Das resultierende,

⁵⁾ Vgl. die vorläufige Mitteilung: H. NÖTH, L. MEINEL u. H. MARDERSTEIG, *Angew. Chem.* **77**, 734 (1965).

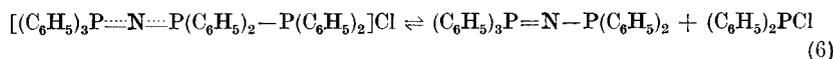
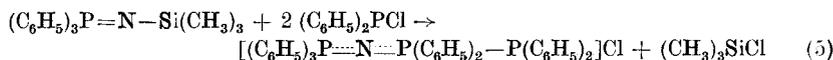
⁶⁾ L. BIRKHOFFER, A. RITTER u. P. RICHTER, *Chem. Ber.* **96**, 2750 (1963).

stark basische Triphenylphosphazen spaltet dann aus einem weiteren Molekül des Silylaminophosphonium-Salzes HBr ab, das zum Triphenyl-amino-phosphoniumbromid addiert wird.

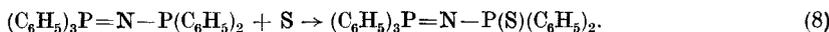
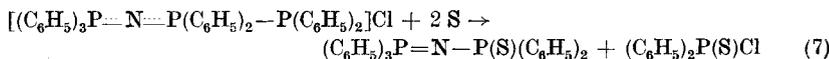
Die Bildung eines $\{(C_6H_5)_3PN[Si(CH_3)_3]\}Br$ konnte bei keiner der untersuchten Reaktionen beobachtet werden. Es scheint instabil zu sein, zumal $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ mit $(CH_3)_3SiBr$ kein Addukt liefert⁷⁾.

N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen

N-Trimethylsilyl-triphenylphosphazen wird sehr leicht elektrophil angegriffen⁸⁾. Seine Reaktion mit Diphenylphosphorchlorid führt, ohne daß man etwa die Zwischenstufe $[(C_6H_5)_3PN(PPh_2)Si(CH_3)_3]Cl$ isolieren kann, gemäß (5) in Toluol oder Äther direkt zum Heptaphenyltriphosphor-nitridchlorid. Die Struktur dieses Salzes folgt eindeutig aus seinem Kernresonanzspektrum (s. S. 257). Thermolytisch läßt sich aus diesem Salz nach (6) bei 210 °C im Vakuum leicht 1 Mol Diphenylphosphorchlorid abspalten, und man erhält so das sehr sauerstoffempfindliche N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen. Diese Reaktion ist reversibel, denn bei Raumtemperatur lagert sich



Diphenylphosphorchlorid wieder leicht an das Phosphino-phosphazen an. Die Spaltung der P—P-Bindung im Triphosphornitridsalz bewerkstelligt unter schonenden Bedingungen in siedendem Benzol bereits Schwefel gemäß (7). Neben Diphenylthiophosphorylchlorid entsteht N-Diphenylthiophosphoryl-triphenylphosphazen, eine Verbindung, die auch aus Schwefel und N-Diphenylphosphinotriphenylphosphazen aufgebaut werden kann nach (8).



Zur Struktur der Verbindungen

³¹P-Kernresonanzspektren

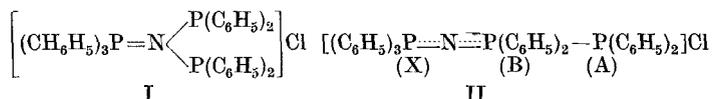
Die oben angegebenen Strukturen wurden durch spektroskopische Methoden abgesichert.

⁷⁾ Prinzipiell ist eine derartige Salzbildung möglich; so wird z. B. HBr von $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ wieder zu $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$ addiert. Auch Brom lagert sich zu $[(C_6H_5)_3P-NBr-Si(CH_3)_3]Br$ an; es erfolgt dabei keine Silazanspaltung zu $(C_6H_5)_3P=N-Br$.

⁸⁾ Hierüber berichten wir an anderer Stelle.

Die Verbindung $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ weist erwartungsgemäß ein einziges ^{31}P -Kernresonanzsignal bei $+2$ ppm⁹) auf. Dieses liegt etwa in der Mitte des Bereichs in dem man ^{31}P -Kernresonanzsignale anderer Phosphazene findet¹⁰).

Für das Heptaphenyltriphosphornitridchlorid kann man zwei Strukturen — I und II — diskutieren. Zwischen diesen läßt sich mittels des ^{31}P -Kernresonanzspektrums eindeutig entscheiden, da in I nur zwei Arten von P-Atomen, in II hingegen drei vorliegen. Hinzu kommt, daß im Falle von



II eine große P—P-Kopplungskonstante für die direkte P—P-Bindung zu erwarten ist¹¹). In Abb. 1a ist das ^{31}P -Kernresonanzspektrum in 1b das für ein ABX-Spektrum mit J_{AB} 264 Hz (J_{AX} und $J_{BX} = 0$ Hz) berechnete angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden für P_B zu $-26,1$, für P_X zu $-20,2$ und für P_A zu $+19,2$ ppm (Fehler: $\pm 0,5$ ppm) ermittelt. Damit ist Struktur II eindeutig für die Verbindung der Summenformel $(C_6H_5)_7P_3NCl$ sichergestellt.

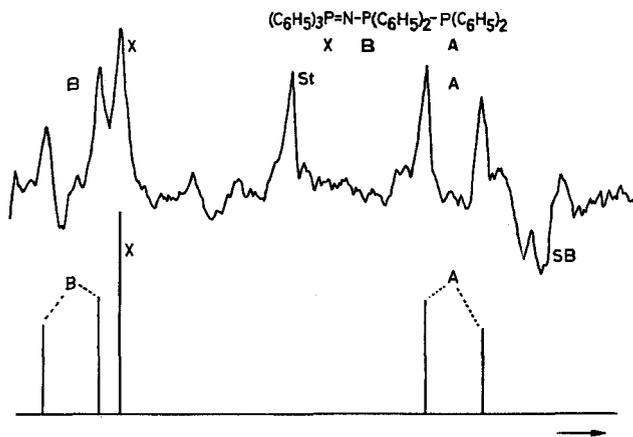


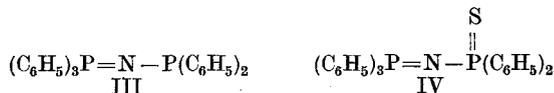
Abb. 1. Gemessenes (a) und berechnetes (b) ^{31}P -Kernresonanzspektrum des Heptaphenyltriphosphor-nitridchlorids. (St = Standard, 85proz. H_3PO_4 extern, SB = Seitenband)

⁹) Chemische Verschiebung bezüglich 85proz. H_3PO_4 als externer Standard.

¹⁰) V. MARK, C. H. DUNGAN, M. M. CRUTCHFIELD u. J. R. VAN WAZER, *Topics in Phosphorus Chemistry*, 5, 410 (1967), Herausgeber M. GRAYSON, E. J. GRIFFITH, Intencience Publishers, New York.

¹¹) E. FLUCK u. K. ISSLEIB, *Chem. Ber.* 98, 2674 (1965).

Ebenso eindeutig folgen die Strukturen III und IV für das N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen und das N-Diphenylthiophosphoryl-triphenylphosphazen aus den ^{31}P -Kernresonanzspektren.



Für III findet man ein AB-Spektrum, bestehend aus zwei Dubletts (Abb. 2). Die chemischen Verschiebungen betragen $-39,4$ ppm für die $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe und $-15,9$ ppm für den $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}$ -Rest. Die Kopplungskonstante J_{PNP} wurde zu $93,4$ Hz ermittelt.

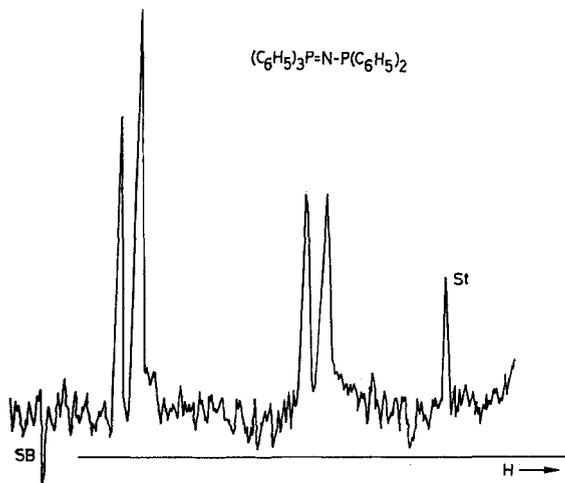


Abb. 2. ^{31}P -Kernresonanzspektrum von N-Diphenylphosphino-triphenylphosphazen

Erstaunlich ist, daß die Schwefelanlagerung an III zu IV nur eine geringfügige Verschiebung der Signale mit sich bringt: $-43,6$ und $-14,8$ ppm. Eine PNP-Kopplung entzog sich der Beobachtung. Analoges gilt auch für die Verbindungen $\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{S})-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ¹²⁾, $\text{Cl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ ¹³⁾ und $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ ¹⁴⁾, so daß fehlende PNP-Kopplung in diesen Systemen nicht ungewöhnlich ist.

IR-Spektren

Die IR-Spektren dienen vor allem zum Erkennen des Strukturmerkmals $\text{>P}=\text{N}-\text{X}$. Die PN-Valenzschwingung ist erst kürzlich durch Isotopenuntersuchungen einwandfrei festgelegt worden¹⁵⁾. Sie zeichnet sich in den

¹²⁾ E. FLUCK u. R. M. REIMISCH, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 165 (1964).

¹³⁾ E. FLUCK u. R. M. REIMISCH, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 172 (1964).

¹⁴⁾ E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **320**, 64 (1963).

¹⁵⁾ W. WIEGRÄBE, H. BOCK u. W. LÜTTKE, Chem. Ber. **99**, 3737 (1966).

IR-Spektren meist durch eine sehr intensive Bande im Bereich von 1350 bis 1130/cm aus. In der Tat findet man Banden in diesem Bereich und von der erwarteten Intensität für $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ (1265/cm), $(C_6H_5)_3P=N-P(C_6H_5)_2$ (1168/cm) und $(C_6H_5)_3P=N-P(S)(C_6H_5)_2$ (1253 oder 1233/cm), während diese im Salz $[(C_6H_5)_3P=N-P(C_6H_5)_2]Cl$ bei 1232/cm liegt. Eine ausführliche Zuordnung der beobachteten IR-Banden dieser Verbindungen erfolgt an anderer Stelle.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in wasserfreien Medien unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. Molekulargewichte bestimmte man kryoskopisch in Benzol. Triphenylphosphin der Badischen Anilin- und Sodafabrik wurde aus Methanol umkristallisiert und mit Brom zu $(C_6H_5)_3PBr_2$ ¹⁶⁾ in Benzol umgesetzt. Hexamethyldisilazan bereitete man aus $(CH_3)_3SiCl$ und NH_3 ¹⁷⁾.

Reaktion von Triphenyldibromphosphoran mit Hexamethyldisilazan

a) im Molverhältnis 1:1 in Benzol: 21,1 g (50 mMol) $(C_6H_5)_3PBr_2$ wurden in einem braunen Kolben unter Stickstoff in 75 ml Benzol suspendiert. Bei Raumtemperatur tropften 10,4 ml (50 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2NH$, verdünnt mit 25 ml Benzol in einer Tropfenfolge von 5 sec unter starkem Rühren zu. Danach erhitze man 30 Minuten unter Rückfluß; dabei wandelte sich der zunächst klumpige Niederschlag von 15,7 g $[(C_6H_5)_3PNH_2]Br$, Schmp. 247,5–250°C [Lit.¹⁸⁾ 248°C] in eine feinflockige, gut filtrierbare Form um. Nach Abfritten mit einer Umkehrfritte wurde das Aminophosphoniumsalz vor dem Trocknen im Hochvakuum mit 10 ml Benzol und dreimal mit 15 ml Pentan gewaschen. Von den vereinten Filtraten wurde alles Flüchtige bei 1 Torr abkondensiert. Zurück blieb ein langsam kristallisierender, dunkelbrauner Rückstand. Seine Extraktion mit Äther führte zu $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ als Rohprodukt, das durch Destillation bei 182–190°C/1,5 Torr gereinigt wurde, Schmp. 77–80°C (Lit. 76–77°C); Ausbeute 4,99 g (28,5%). Durch Hydrolyse des Kondensats mit 30proz. KOH wurde das gebildete Trimethylbromsilan verseift und seine Menge durch argentometrische Titration eines aliquoten Teils zu 49,9 mMol (99,8%) bestimmt.

Analysen:

$[(C_6H_5)_3PNH_2]Br = C_{18}H_{17}BrPN$ (358,2), gef.: C 61,10 (ber.: 60,35); H 5,00 (4,78); Br 22,40 (22,30); N 3,89 (3,91).

$(C_6H_5)_3PNSi(CH_3)_3 = C_{21}H_{24}NPSi$ (349,5), gef.: N 3,69 (ber.: 4,00); Mol-Gew.: gef.: 350, 339.

b) im Molverhältnis 4:3 in Acetonitril: 16,1 g (38,1 mMol) $(C_6H_5)_3PBr_2$ wurden in einem braunen Kolben in 100 ml Acetonitril suspendiert und auf –40°C gekühlt. Unter Rühren tropfte langsam eine Lösung von 10,6 ml (50,8 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2NH$ in 50 ml Acetonitril hinzu. Danach wurde die Suspension unter Rühren auf 20°C erwärmt, wobei sich etwa bei 8°C der Niederschlag fast schlagartig löste. Nach kurzem Erwärmen auf 40°C wurden alle flüchtigen Anteile abkondensiert. Im Kondensat fanden sich gemäß argentometrischer Bestimmung 37,7 mMol $(CH_3)_3SiBr$. Zum festen Rückstand fügte man 50 ml Acetonitril und frittete von 16,5 mg unreinem NH_4Br ab. Nach Abziehen des Acetonitrils

¹⁶⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN u. H. OEDIGER, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 26 (1959).

¹⁷⁾ R. C. OSTHOFF u. S. W. KANTOR, *Inorganic Synthesis* **5**, 55 (1957).

¹⁸⁾ R. APPEL u. A. HAUSS, *Z. anorg. allg. Chem.* **311**, 290 (1961).

vom Filtrat blieben 16,93 g (99%) $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$, Triphenyl-trimethylsilyl-amino-phosphoniumbromid zurück, die mit Pentan gewaschen und getrocknet wurden.

c) im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril: 36,9 g (87,5 mMol) $[(C_6H_5)_3PBr]Br$ wurden wie in b) mit 18,3 ml (87,5 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2NH$ in insgesamt 200 ml Acetonitril umgesetzt. Der Bodenkörper löste sich rasch bei 22°C. Alles Flüchtige wurde im Rotationsverdampfer in Vakuum bei einer Badtemperatur von maximal 60°C abgezogen. Der Rückstand wurde mit 50 ml Acetonitril digeriert. Aus der gelben Lösung fielen nach Zusatz von 50 ml Benzol und 50 ml Pentan 23,7 g (62,8%) Triphenyl-trimethylsilylamino-phosphonium-bromid aus.

$[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br = C_{21}H_{25}BrNPSi$ (430,4), gef.: Br 18,3 (ber.: 18,57); N 3,39 (3,26); P 6,74 (7,20).

Das Verhältnis der Phenyl- zu den Methylprotonen in 1H -NMR-Spektrum betrug 1,73 (ber. 1,67).

Deprotonierung von $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$. 4,94 g (11,5 mMol) $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$ wurden mit 3,2 ml (23 mMol) Triäthylamin und 20 ml Benzol versetzt. Nach einstündigem Rühren versetzte man den relativ dickflüssigen Brei mit weiterem Benzol und filtrierte mit einer Umkehrfritte von Triäthylammoniumbromid ab. Vom Filtrat verjagte man das Benzol und kristallisierte das N-Trimethylsilyl-triphenylphosphazene aus Pentan um (ber. 4,01 N, gef. 3,94 N). Ausbeute: 3,06 g (74%), Schmp. 75–78°C. (Lit. 76–77°C).

Thermolyse von $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$. 3,67 g (8,45 mMol) $[(C_6H_5)_3PNHSi(CH_3)_3]Br$ wurden im Hochvakuum mit einem Ölbad erhitzt. Die Zersetzung des Salzes begann bei 130°C. Die Temperatur wurde langsam bis 180°C gesteigert. Dabei kondensierten in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle 520 mg $(CH_3)_3SiBr$ (80,3%), in die Vorlage waren 1,14 g (77,2%) $(C_6H_5)_3PNSi(CH_3)_3$; Schmp. 73,5–76,5°C destilliert. Aus dem Rückstand extrahierte Acetonitril 1,39 g (92,2%) $[(C_6H_5)_3PNH_2]Br$, Schmp. 243–249°C (Lit. Schmp. 248°C, ber. 22,3 Br, 3,91 N; gef. 22,4 Br, 3,88 N).

Heptaphenyltriphosphornitrid-chlorid. a) 3,85 g (11,0 mMol) $(C_6H_5)_3PNSi(CH_3)_3$ wurden in 20 ml Toluol gelöst und auf –58°C gekühlt. Unter Rühren tropften sodann 4,18 ml (4,85 g, 22 mMol) Diphenylphosphorchlorid in 20 ml Toluol zu. Beim Auftauen bildete sich ab –20°C ein Niederschlag. Nach 15 minütigem Erhitzen unter Rückfluß wurden alle flüchtigen Anteile, die 10,90 mMol (99,2%) $(CH_3)_3SiCl$ enthielten, bei 60°C Badtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand von $[(C_6H_5)_3P \cdots N \cdots P(C_6H_5)_2 - P(C_6H_5)_2]Cl$ nochmals mit Toluol ausgekocht. Ausbeute: 6,4 g (85%). (ber.: Cl 5,20; N 2,05; gef.: Cl 5,1; N 2,03.)

b) 3,71 g (10,6 mMol) $(C_6H_5)_3PNSi(CH_3)_3$ fügte man zu 50 ml Äther, kühlte auf –78°C ab und setzte unter Rühren 4,05 ml (4,69 g, 21,2 mMol) $(C_6H_5)_2PCl$ in 25 ml Äther zu. Beim Auftauen der opaleszierenden Lösung bildete sich eine Suspension. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß wurden der Äther und 9,96 mMol (93,5%) $(CH_3)_3SiCl$ abkondensiert und das Salz aus Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 166°C unter Zers. (Sintern ab 150°C.) Ausbeute: 6,55 g (90,5%).

$[(C_6H_5)_3PNP(C_6H_5)_2 - P(C_6H_5)_2]Cl = C_{42}H_{35}ClNP_3$ (682,1), gef.: C 72,00 (ber.: 73,95); H 5,29 (5,17); Cl 5,20 (5,20); N 2,04 (2,05); P 13,34 (13,62).

c) 2,87 g (6,2 mMol) $(C_6H_5)_3P = N - P(C_6H_5)_2$ (s. w. u.) löste man in 50 ml Benzol und tropfte (1 Tropfen/sec) unter Rühren 1,18 ml (1,36 g, 6,2 mMol) $(C_6H_5)_2PCl$, in 10 ml Benzol gelöst, hinzu. Im Verlauf von 15 Minuten trübte sich die Lösung, nach 2 Stunden lag ein kristalliner Niederschlag von $[(C_6H_5)_3P \cdots N \cdots P(C_6H_5)_2 - P(C_6H_5)_2]Cl$ vor. Dieser wurde nach 5 Stunden abfiltriert und mit Benzol und Pentan gewaschen. Ausbeute: 4,15 g (98,4%), ber. Cl 5,20; N 2,05; gef. Cl 4,95; N 1,98).

Thermolyse von $[(C_6H_5)_3P \cdots N \cdots P(C_6H_5)_2 - P(C_6H_5)_2]Cl$. 3,55 g (4,90 mMol) $(C_6H_5)_3P = NP(C_6H_5)_2 - P(C_6H_5)_2Cl$ wurden in eine Kurzwegapparatur eingefüllt, der Einfüllstutzen ab-

geschmolzen und dann im Hochvakuum mit einem Ölbad langsam erhitzt. Bei 180 °C begann $(C_6H_5)_2P\text{Cl}$ abzudestillieren, bei 192 °C schmolz das Produkt zu einer braunen Schmelze. Nachdem bei 210 °C die $(C_6H_5)_2P\text{Cl}$ -Abspaltung beendet war, wurde nach Belüften der Apparatur mit Stickstoff das Gefäß mit dem Zersetzungsrückstand abgesprengt, der Inhalt in Benzol gelöst, und von der geklärten Lösung das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation verjagt. Umkristallisieren aus Cyclohexan (auf Luftausschluß ist besonders zu achten) lieferte 2,23 g (99%) $(C_6H_5)_3P=N-P(C_6H_5)_2$ vom Schmp. 124–125 °C. In der auf –78 °C gekühlten Falle fanden sich 1,05 g (97%) $(C_6H_5)_2P\text{Cl}$ (ber. Cl 16,07; gef. Cl 15,35; durch ^{31}P -Kernresonanzspektrum (–81,8 ppm bezogen auf 85proz. H_3PO_4) und n^{20} 1,6363 identifiziert).

$(C_6H_5)_3P=N-P(C_6H_5)_2 = C_{30}H_{25}NP_2$ (461,5), gef.: C 78,40 (ber.: 78,08); H 5,52 (5,46); N 2,96 (3,04); Mol-Gew. gef.: 470.

N-Diphenylthiophosphoryl-triphenylphosphazen. a) 5,96 g (8,75 mMol) $[(C_6H_5)_3PNP(C_6H_5)_2-P(C_6H_5)_2]Cl$ suspendierte man in 100 ml Benzol, versetzte mit 0,56 g (17,5 mMol) Schwefel und erhitzte unter Rühren 2 Tage unter Rückfluß. Nach Abfritten von wenig Unlöslichem (0,23 g) in der Hitze, wurde das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Aus der Mutterlauge kristallisierte nach Zugabe von 10 ml Pentan eine 2. Fraktion von $(C_6H_5)_3P=N-P(S)(C_6H_5)_2$ aus. Nach Verjagen der Lösungsmittel aus den vereinigten Filtraten erhielt man 1,81 g $(C_6H_5)_3P(S)Cl$ (ber. Cl 14,03; gef. Cl 14,15, IR-spektroskopisch identifiziert). Das $(C_6H_5)_3PNP(S)(C_6H_5)_2$ schmolz nach Umkristallisieren aus Benzol bei 173–175 °C. Ausbeute: 3,48 g (80,5%).

$(C_6H_5)_3P=N-P(S)(C_6H_5)_2 = C_{30}H_{25}NP_2S$ (493,6), Mol-Gew. gef.: 486; gef.: C 72,83 (ber.: 73,00); H 4,99 (5,11); N 2,79 (2,84); S 6,26 (6,50).

b) 2,01 g $(C_6H_5)_3PNP(C_6H_5)_2$ und 0,14 g Schwefel (je 4,4 mMol) wurden in 50 ml Benzol 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die gelbe Lösung färbte sich dabei grünlich. Nach Einengen der Lösung wurden die Kristalle abfiltriert und nach Umkristallisieren aus Benzol mit Pentan gewaschen. Aus den Mutterlauge fielen nur gelborange Schmierer an. Ausbeute: 1,83 g (85,7%) $(C_6H_5)_3P=N-P(S)(C_6H_5)_2$, Schmp. 173–175 °C.

Triphenyl-trimethylsilyl-bromamino-phosphonium-bromid. Einen braunen Kolben beschickt man mit 3,95 g (11,3 mMol) $(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$ und 25 ml Pentan. Unter Rühren trieb man mit einem Stickstoffstrom (1 Blase/sec) 1,75 g Brom (11 mMol) in 3 Stunden in das Reaktionsgefäß. Dabei schieden sich zunächst einige ölige Tropfen aus der Pentanlösung ab, die jedoch bei starkem Rühren kristallisierten. Falls der N_2 -Strom zuviel Pentan mitführt, ersetzt man das Lösungsmittel. Nach weiteren 3 Stunden wurde das gebildete, feinkörnige ockerfarbene $[(C_6H_5)_3PN(Br)Si(CH_3)_3]Br$ abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 2,07 g (36%). Schmp. 91–93 °C unter Zersetzung.

$[(C_6H_5)_3PN(Br)Si(CH_3)_3]Br = C_{21}H_{24}Br_2NPSi$ (509,3), gef.: C 47,40 (ber.: 49,50); H 3,86 (4,54); $Br_{akt.}$ 16,4 (15,69); $Br_{ges.}$ 30,4 (31,38); N 2,80 (2,75).

1H -KMR: C_6H_5 : $(CH_3)_3Si = 13,6:9$ (ber. 15:9).

Für die Förderung dieser Untersuchung danken wir dem Verband der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vor allem aber der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG. Herrn Dr. MORLEY von der Stauffer Chemical Corp. verdanken wir eine großzügige Spende von Diphenylphosphorchlorid. Herr Dr. H. VAHRENKAMP unterstützte uns bei der Aufnahme der NMR-Spektren, Fr. G. AMANN bei der Anfertigung der IR-Spektren. Ihnen gilt unser aufrichtiger Dank..

Marburg/Lahn, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Dezember 1968.