

Zur Kenntnis der Phosphornitrilchloride. III¹⁾

Die Phenylierung des trimeren Phosphornitrilchlorids und die Reaktionen des Diphenylderivats

VON MARGOT BECKE-GOEHRING UND KARL JOHN

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Aluminiumchlorid und Benzol entsteht leicht ein Diphenylderivat, in dem beide Phenylgruppen an das gleiche P-Atom gebunden sind. Durch Reaktion dieses Stoffes mit NH_3 kann man ein Di- oder ein Tetramin erhalten; letzteres kommt in zwei Formen vor. Der Angriff des NH_3 erfolgt zunächst in 3- und 5-Stellung; d. h. die beiden NH_3 -Gruppen des Diamins sitzen nicht am gleichen P-Atom. Weiterer Angriff starker Basen auf das Diamin führt zu einem Tetra-substitutionsprodukt des Diphenylphosphornitriles. Die Aminoverbindungen lassen sich durch Abspaltung von NH_3 zu polymeren Produkten kondensieren. Die kernmagnetischen Resonanzspektren stehen im Einklang mit den Strukturvorschlägen.

Summary

By interaction between $(\text{PNCl}_2)_3$, AlCl_3 , and C_6H_6 , a diphenyl compound is formed having both phenyl groups at the same P-atom. Reaction of this product with NH_3 yields a diamine and tetramine derivative; the latter one exists in two forms.

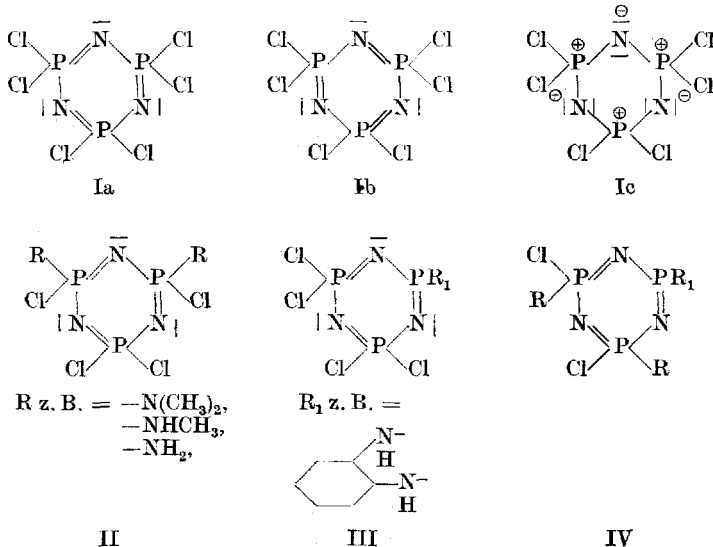
The reaction mechanisms and thermal decomposition reactions of the amine compounds as well as the results of nuclear magnetic resonance measurements are discussed.

Das eben gebaute trimere Phosphornitrilchlorid stellt bekanntlich ein quasiaromatisches System²⁾ dar, das durch die Formeln Ia bis Ic wiedergegeben werden kann. Wie wir früher¹⁾ gezeigt haben, reagiert dieser Aromat mit nukleophilen Reagenzien je nach den Donatoreigenschaften des Reagens in verschiedener Weise. Sind die Donatoreigenschaften des Reagens groß, so greift die Base unter Substitution von zwei Cl-Atomen das Ringsystem zunächst in 1- und 3-Stellung an. Schwache Basen vermögen dagegen zwei Cl-Atome zu ersetzen, die an dem gleichen

¹⁾ II. vgl. M. BECKE-GOEHRING, K. JOHN u. E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **302**, 103 (1959).

²⁾ D. P. CRAIG, J. chem. Soc. [London] **1959**, 997; vgl. a. R. A. SHAW, Chem. and Ind. **1959**, 412.

P-Atom gebunden sind. Je nach den Eigenschaften des Reagens ist also bei dem trimeren Phosphornitrilchlorid eine Substitution zu Produkten möglich, wie sie durch die Formeln II und III wiedergegeben sind. Weitere Einwirkung starker Basen auf II führt zu einem Tri-, Tetra- oder Hexa-Substitutionsprodukt; der weitere Angriff der Base erfolgt in 5-Stellung. Bei der Reaktion schwächerer Basen mit II entsteht ein in 5-Stellung disubstituierter Stoff. Bei der Einwirkung stark nukleophiler Reagenzien auf III findet Substitution in 3- und 5-Stellung statt (IV).

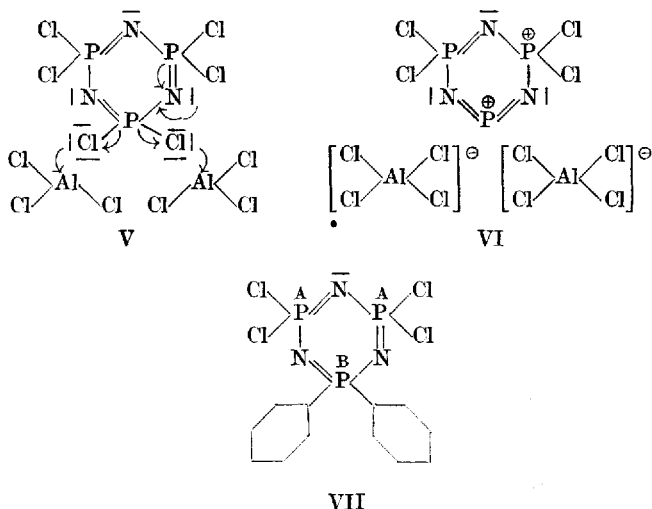


Läßt man auf das Ringsystem I elektrophile Reagenzien einwirken, so kann das Reagens entweder an das freie Elektronenpaar der Stickstoffatome angelagert werden, wie das bei der Reaktion mit SO_3 geschieht³⁾, oder es kann ebenfalls Substitution von zwei Cl-Atomen beobachtet werden. Dies zeigt sich bei der von BODE und BACH⁴⁾ beschriebenen Umsetzung mit AlCl_3 , bei der ein blaßgelber fester Stoff der Zusammensetzung $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{AlCl}_3$ isoliert wurde. Dieses Addukt kommt in einer Weise zustande, wie sie Formel V schematisch angibt. In dem Reaktionsprodukt, für das man die Grenzformel VI schreiben kann, sind zwei Cl-Ionen des trimeren Phosphornitrilchlorids mehr oder weniger vollständig an das AlCl_3 abgegeben. Das Phosphoratom, an dem dies geschieht, würde prinzipiell durch diesen Vorgang eine hohe positive Ladung erhalten; dieser energetisch ungünstige Zustand braucht aber

³⁾ M. GOEHRING, H. HOHENSCHUTZ u. R. APPEL, Z. Naturforsch. **9b**, 678 (1954).

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

dadurch, daß einsame Elektronenpaare der benachbarten Stickstoffatome an das Phosphoratom herantreten, tatsächlich nicht ausgebildet zu werden — es vermag vielmehr eine stabile Form VI mit einem Elektronenoktett am Phosphor zu entstehen. Man sieht sofort, daß dieser Vorgang nur einmal in der Molekel möglich ist; denn wenn man das gleiche an einem zweiten Phosphoratom durchführen würde, so würde eine Form entstehen, in der drei benachbarte Atome gleichsinnige formale Ladungen tragen würden.



Daß der Angriff von zwei Molekeln des elektrophilen Reagens am gleichen P-Atom des sechsgliedrigen Ringsystems I erfolgt, kann durch die weitere Umsetzung der Substanz VI mit Benzol bewiesen werden. Reaktion nach FRIEDEL-CRAFTS liefert über den roten Komplex $P_3N_3Cl_4(C_6H_5)_2[AlCl_4]_2$ Di-phenyl-tetrachlor-triposphornitril (VII)⁴⁾. Daß in diesem Stoff die beiden C_6H_5 -Gruppen an dem gleichen P-Atom sitzen, wurde von BODE und BACH⁴⁾ durch Überführen der Substanz in Diphenylphosphinsäure, $O = P(C_6H_5)_2OH$ bewiesen. Physikalisch läßt sich die Richtigkeit von Formel VII mit Hilfe des kernmagnetischen Resonanzspektrums beweisen. Dieses zeigt (Abb. 1) eine breite Resonanzbande (1) und rechts davon eine zweite Bande (2)⁵⁾. Wie früher¹⁾ ausgeführt worden ist, ist dieses Bild charakteristisch für ein Phosphornitrilchlorid-Derivat, in dem zwei chemisch gleichwertige P-Atome und ein von diesen verschiedenes — andersartig gebundenes — P-Atom vorliegt. Bei genügender Auflösung sollte die Resonanzbande (1) in ein Triplett, die Bande (2) in ein Dublett aufgespalten sein. Diese Auf-

⁵⁾ Messung von J. R. VAN WAZER, St. Louis, Miss. USA, Monsanto Chemical Co.

spaltung kann hier nicht beobachtet werden; aber es ist doch ersichtlich, daß die breite Bande (1) von dem Triplett und damit von dem P-Atom B herrührt. Da die chemische Verschiebung von der Elektronegativität des Bindungspartners abhängt⁶⁾, zeigt die Resonanzlinie des Kernes B eine negativere chemische Verschiebung als die der Kerne A — entsprechend der geringeren Elektronegativität des Kohlenstoffs gegenüber Chlor und der damit verbundenen geringeren Abschirmung durch die Liganden. Entsprechend der Tatsache, daß nur ein Kern B, aber zwei Kerne A vorhanden sind, ist die Fläche unter dem breiten Maximum (1) nur halb so groß wie unter dem Maximum (2).

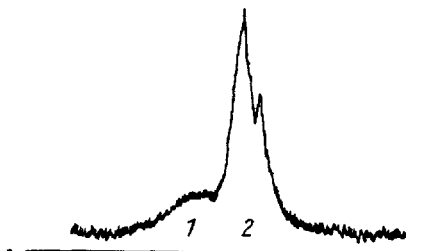
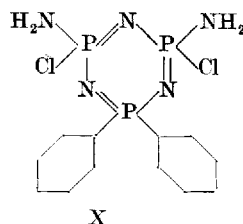
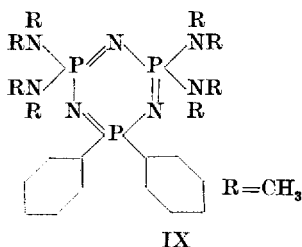
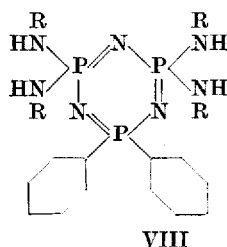


Abb. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von Di-phenyl-tetrachlor-triphosphor-nitril.

Das phenylierte Produkt VII ist in seiner Reaktionsfähigkeit dem trimeren Phosphornitrilchlorid sehr verwandt. Bei der Einwirkung der starken Basen Monomethylamin und Dimethylamin entstehen die Verbindungen VIII und IX rasch und quantitativ. Sämtliche Cl-Atome der Molekel werden durch die Alkylamino-Gruppen ersetzt. Läßt man auf VII die schwächere LEWIS-Base Ammoniak einwirken, so kann man je nach den Reaktionsbedingungen zwei oder vier Cl-Atome substituieren. Verwendet man heißes Benzol als Medium und läßt mit NH_3 in der Hitze reagieren, so entsteht vorwiegend Di-phenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril⁷⁾, dem wir unseren Substitutionsregeln entsprechend¹⁾ Formel X zuschreiben.

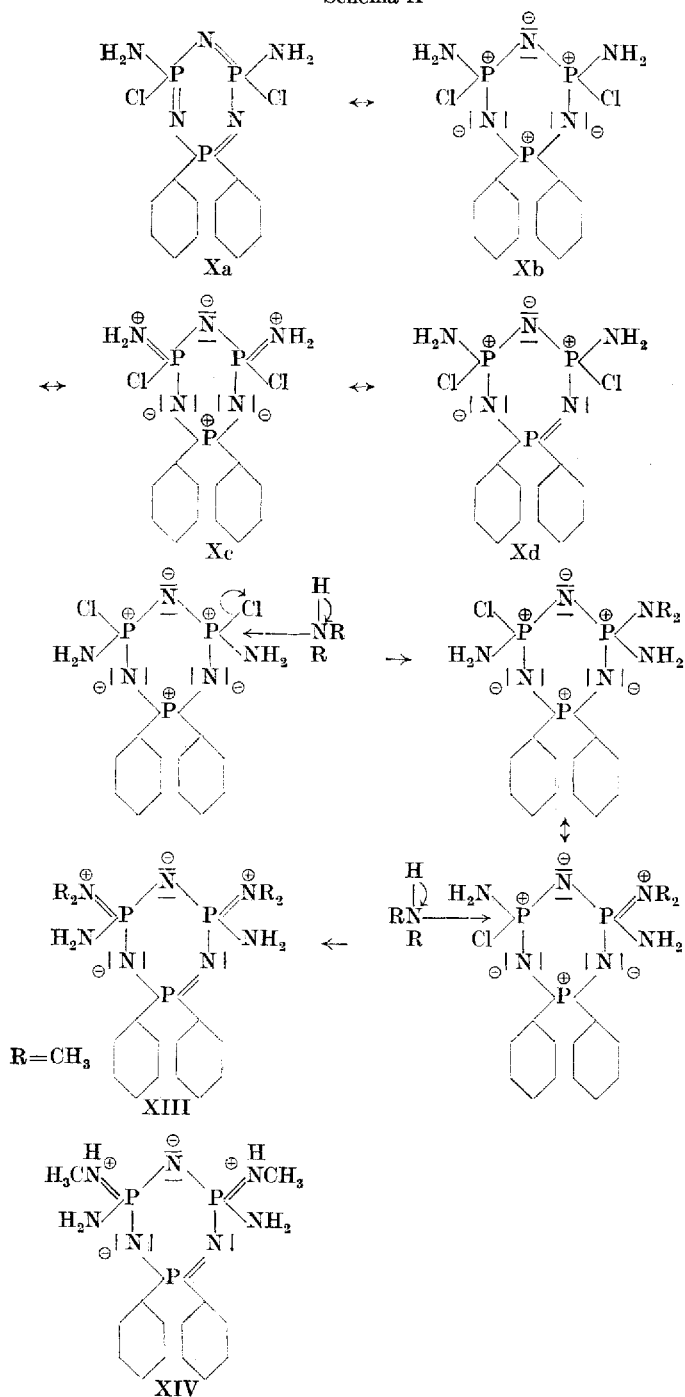


Nimmt man die Umsetzung von VII mit überschüssigem NH_3 in Benzol in der Kälte vor, so reagieren die Substanzen zunächst zu einem polymeren Stoff XI, der sich mit siedendem Ammoniak langsam spalten

⁶⁾ J. R. VAN WAZER, C. F. CALLIS, J. N. SHOOLERY u. R. C. JONES, J. Amer. chem. Soc. 78, 5715 (1956).

⁷⁾ H. BODE, K. BÜTOW u. G. LIENAU, Ber. dtsch. chem. Ges. 81, 547 (1948).

Schema A



Das kernmagnetische Resonanzspektrum von XIII stimmt mit dem überein, was man nach der Formel erwarten sollte. Abb. 2 zeigt eine breite Bande (1), deren Auflösung in ein Triplett sich andeutet, und eine Bande (2), die in ein Dublett aufgelöst ist. Die Bande (1) ist dem Atom zuzuordnen, das mit den beiden Phenylgruppen verbunden ist, während

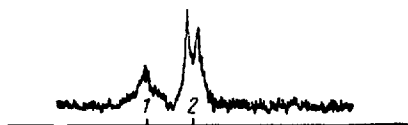


Abb. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von Diphenyl-bis-N-dimethyl-amino-diamino-triphosphornitril

das Dublett von den beiden anderen P-Atomen herrührt. Das Verhältnis der Intensitäten von Bande (1) zu Bande (2) beträgt nach einer Messung von E. FLÜCK 1:1,9 in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert von 1:2.

Die Tetraminoverbindung XIII läßt sich mit Hilfe von HCl kondensieren. Aus 2 Molen $(C_6H_5)_2P_3N_3(NH_2)_2[N(CH_3)_2]_2$ entsteht unter Abspaltung von NH_3 als NH_4Cl und Anlagerung von HCl das wenig beständige Hydrochlorid XV, das von uns allerdings nicht vom gleichzeitig entstandenen Ammoniumchlorid abgetrennt werden konnte. XV wird durch Behandeln mit NH_3 wieder in XIII zurückverwandelt.

Experimentelles

1. Diphenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril

1. Diphenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril. Man löst 40 g Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril⁴⁾ (Fp. 93°) in 750 ml absolutem Benzol in einem mit Einleitungsrohr, Rührer und Rückflußkühler mit anschließendem Trockenrohr ausgestatteten Dreihalskolben. Die Lösung wird auf 80° bis 85° erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, leitet man unter Rühren gut getrocknetes Ammoniak ein. Nach einigen Stunden trübt sich das Benzol von ausgeschiedenem Ammoniumchlorid. Man erwärmt etwa 40 Stunden lang unter dauerndem Ammoniak einleiten. Dann spült man mit reinem Stickstoff und filtriert anschließend unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Das abfiltrierte Ammoniumchlorid wird noch einige Male mit heißem Benzol ausgezogen. Die benzolische Lösung wird im Vakuum eingedampft. Es bleiben 37 g eines kristallinen Stoffes zurück. Diese Masse besteht zu 25% aus der Ausgangsverbindung. Durch mehrmaliges Umlösen aus absolutem Chloroform kann das Reaktionsprodukt von der Ausgangsverbindung getrennt und rein erhalten werden. Ausbeute: 10,5 g. Fp. 163°.

Analyse: Ber. $P_3N_5Cl_2C_{12}H_{14}$ (392,1)

P 23,8; N 17,9; Cl 18,1; C 36,8; H 3,6,

gef. N 17,9; Cl 18,1.

2. Diphenyl-tetramino-triphosphornitril

a) Umsetzung von Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril mit Ammoniak in benzolischer Lösung. Man verwendet das gleiche Reaktionsgefäß, wie es für die Herstellung des Diamids beschrieben ist. Man bringt in den Dreihalskolben 100 ml Benzol und sättigt dieses bei einer Temperatur, die möglichst dicht oberhalb des Gefrierpunktes

gehalten wird mit trockenem Ammoniak. Anschließend tropft man unter weiterer Kühlung und Rühren eine sehr verdünnte Lösung von Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril in Benzol ein. Diese Operation soll etwa 10 Stunden dauern. Nachdem die Ausgangsverbindung zugegeben ist, wird die Kühlung aufgehoben und noch etwa 6 Stunden lang trockenes Ammoniak bei Zimmertemperatur eingeleitet. Dann wird die Lösung unter weiterem Einleiten von NH_3 und kräftigem Rühren in einem Ölbad erwärmt. Zunächst hält man das Heizbad etwa 10 Stunden lang auf 90° , dann 50 bis 60 Stunden auf $100\text{--}110^\circ$. Anschließend unterbricht man die Zugabe des Ammoniaks, spült mit trockenem Stickstoff und zieht das Benzol im Vakuum ab. Wenn 8,6 g Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril verwendet worden waren, bleiben 15,1 g eines sehr hygroskopischen Pulvers zurück. Diese Masse wird durch Auswaschen mit flüssigem Ammoniak von Ammoniumchlorid befreit⁸⁾. Nach 20- bis 25maligem Waschen ist die Substanz chloridfrei. Um die Amidierung zu vervollständigen, behandelt man die Masse noch einige Male mit siedendem Ammoniak. Dann entfernt man das anhaftende NH_3 im Vakuum. Die sehr hygroskopische Substanz schmilzt, sofern man rasch erhitzt, bei 106° .

Analyse: Ber. $\text{P}_3\text{N}_7\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (353,3)
 P 26,3; N 27,8; C 40,8; H 5,1,
 gef. N 27,0.

Zur Umwandlung in die stabile Modifikation erhitzt man die Substanz 6 Stunden lang auf 100° . Die Substanz ist dann nicht mehr hygroskopisch und schmilzt bei 275° unter Zersetzung.

Analyse: Gef. N 27,0; C 40,5; H 5,4.

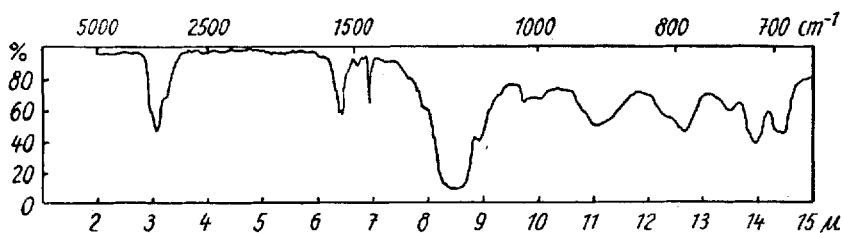


Abb. 3. Infrarotspektrum von Diphenyl-tetramino-triphosphornitril (Fp. 106° und Fp. 275°)

b) Umsetzung von Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril mit verflüssigtem Ammoniak. Man kondensiert 200 ml trockenes Ammoniak in einer genügend großen Kühlfalle, die zweckmäßigerweise mit einem Magnetrührer versehen ist. Man läßt bis nahe zum Siedepunkt erwärmen und setzt dann unter kräftigem Rühren 1 g Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril in kleinen Portionen zu. Diese Operation soll etwa im Laufe einer Stunde durchgeführt werden. Feuchtigkeit Zutritt muß hierbei sorgfältig ausgeschlossen sein. Dann läßt man das Ammoniak im Verlaufe von 12 Stunden langsam verdampfen. Zur Beseitigung der letzten Spuren von NH_3 wird zum Schluß an der Hochvakuumpumpe evakuiert. Man befreit das Rohprodukt wie oben beschrieben durch Waschen mit Ammoniak vom Ammoniumchlorid. Durch mehrmaliges Digerieren mit siedendem Ammoniak erreicht man vollständige Ammonolyse. Die Substanz ist nicht

⁸⁾ Apparatur nach M. GOEHRING u. K. NIEDENZU, Chem. Ber. **89**, 1768 (1956).

hygroskopisch, wird aber von Wasser — und schneller von verdünnten Säuren — hydrolysiert. In organischen Lösungsmitteln ist der Stoff unlöslich. Fp. 275° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. $P_3N_7C_{12}H_{18}$ (353,3)
 P 26,3; N 27,8; C 40,8; H 5,1,
 gef. N 27,0; C 40,6; H 5,4.

Die Umsetzung geht wesentlich rascher vor sich, wenn man zur Reaktion an Stelle von verflüssigtem Ammoniak eine frisch bereitete Lösung von Kaliumamid in verflüssigtem Ammoniak verwendet. Es ist zweckmäßig, auf 1 Mol Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril etwa 3,5 Mol Kaliumamid anzuwenden. Das entstandene Produkt ist vom gleichzeitig gebildeten KCl nicht zu trennen; außerdem ist das Verfahren umständlich, da bei der Bereitung des Kaliumamids nicht nur Feuchtigkeit, sondern auch Luftsauerstoff sorgfältig ausgeschlossen werden muß, wenn man Explosionen vermeiden will.

Bei dem Ammoniakverfahren kann als Ausgangsstoff an Stelle von Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril auch Diphenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril verwendet werden.

Beiden Verfahren zur Herstellung von Diphenyl-tetramino-triphosphornitril ist gemeinsam, daß man die rohen Reaktionsprodukte stets längere Zeit mit verflüssigtem Ammoniak von etwa -34°C behandeln muß, da die Stoffe sonst zu wenig Stickstoff enthalten. Die Analyse des NH_4Cl -haltigen Rohproduktes entspricht, wenn man das NH_4Cl in Rechnung stellt, der Formel XI.

3. Diphenyl-tetra-N-dimethylamino-triphosphornitril

Man gibt in einen Dreihalskolben, der mit Rührer, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler mit KOH-Trockenrohr versehen ist, 100 ml Benzol, kühlt und sättigt mit Dimethylamin. Sobald sich zwei Schichten ausgebildet haben, gibt man unter weiterer Kühlung und unter Einleiten von Dimethylamin aus dem Tropftrichter eine Lösung von 10 g Diphenyl-tetrachlor-triphosphornitril in 50 ml Benzol zu. Während dieser Operation, die zwei Stunden dauern soll, rührt man kräftig. Anschließend leitet man unter Kühlung mit Eiswasser noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang Dimethylamin ein. Unter weiterem Einleiten von Dimethylamin heizt man dann langsam auf $+80^\circ$ auf und erhitzt noch 4 Stunden lang bei dieser Temperatur. Danach bläst man reinen Stickstoff durch die benzolische Lösung um das überschüssige Dimethylamin zu entfernen und filtriert die heiße Lösung unter Luftausschluß. Das zurückbleibende Dimethylammoniumchlorid wird mehrmals mit heißem Benzol gewaschen. Die benzolischen Lösungen werden eingedampft. Der weiße Rückstand wird aus Benzol umgelöst. Man erhält 10,2 g Diphenyl-tetra-N-dimethyl-amino-triphosphornitril (Fp. 120°). Ausbeute 94% d. Th. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln wie z. B. Benzol, Chloroform, Äther dagegen löslich.

Analyse: Ber. $P_3N_7C_{20}H_{34}$ (465,5)
 P 20,0; N 21,1; C 51,6; H 7,4,
 gef. N 21,1 MG 478 (kryoskop. Benzol).

4. Diphenyl-tetra-N-monomethylamino-triphosphornitril

In dem oben beschriebenen Dreihalskolben leitet man 2 Stunden lang in 100 ml absolutes Benzol Monomethylamin ein. Dabei kühlt man sehr kräftig. Zu der Lösung gibt man langsam 8,6 g Diphenyltetrachlor-triphosphornitril in 50 ml Benzol. Man arbeitet

weiter, wie das unter 3. beschrieben ist. Beim Abtrennen des Monomethylammoniumchlorids ist auf strengsten Feuchtigkeitsausschluß zu achten, da schon geringe Spuren von Wasser eine Lösung des Chlorids und damit eine Verunreinigung der gesuchten Verbindung bewirken. Es muß außerdem darauf geachtet werden, daß während der Filtration das Filter geheizt wird; denn die gesuchte Verbindung ist nur in heißem Benzol gut löslich. Ausbeute: 7,4 g Diphenyl-tetra-N-monomethylamino-triphosphornitril (90% d. Th.). Die Substanz kristallisiert in Nadelchen aus Benzol, Fp. 174°. Die Substanz ist löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol.

Analyse: Ber. $P_3N_7C_{16}H_{26}$ (409,3)

P 22,7; N 24,0; C 47,0; H 6,4,

gef. P 21,4; N 24,0; H 6,3 (MG 430 kryoskop. Wasser).

5. Diphenyl-bis-N-dimethylamino-diamino-triphosphornitril

Man geht von Diphenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril aus und setzt dieses um, wie das unter 3. beschrieben worden ist. Die Reaktionstemperatur darf aber nicht über +40° gesteigert werden. Aus 6 g Ausgangsverbindung erhält man nach dem Umlösen aus Benzol 5,9 g Diphenyl-bis-N-dimethylamino-diamino-triphosphornitril (94% d. Th.) Fp. 137°. Die Substanz ist etwas hygroskopisch, sie löst sich gut in Wasser und in heißem Benzol.

Analyse: Ber. $P_3N_7C_{16}H_{26}$ (409,3) (Isomeres zu der unter 4. dargestellten Verbindung),

gef. N 24,0 MG 427 (kryoskop. Benzol).

6. Diphenyl-bis-N-monomethylamino-diamino-triphosphornitril

Man arbeitet analog wie unter 4. beschrieben, verwendet aber als Ausgangssubstanz 2,5 g Diphenyl-diamino-dichlor-triphosphornitril. Ausbeute: 2,1 g Diphenyl-bis-N-monomethylamino-triphosphornitril (89% d. Th.), Fp. 140°. Die Substanz ist in heißem Benzol etwas löslich, in Chloroform und Äther ist sie unlöslich.

Analyse: Ber. $P_3N_7C_{14}H_{22}$ (381,3)

P 24,4; N 25,7; C 44,1; H 5,8,

gef. N 25,6; C 44,9; H 5,8.

7. Kondensation von Diphenyl-bis-N-dimethylamino-diamino-triphosphornitril

a) Kondensation mit Hilfe von flüssigem Chlorwasserstoff. Man kondensiert auf Diphenyl-bis-N-dimethylamin-diamino-triphosphornitril trockenen Chlorwasserstoff und mischt durch mehrmaliges Aufsiedenlassen gut durch. Dann dampft man das HCl ab, leitet trockenen Stickstoff ein und entfernt die letzten Reste von überschüssigem HCl durch Evakuieren.

Analyse des Kondensationsproduktes: N 19,4; Cl 17,0; P 18,1; C 37,2; H 5,8. Dies entspricht der Verbindung XV im Gemisch mit NH_4Cl im Molverhältnis 1:1.

Wäscht man das Kondensationsprodukt mit verflüssigtem Ammoniak, so läßt sich NH_4Cl vollständig herauslösen und es bleibt Diphenyl-bis-N-dimethylamino-diamino-triphosphornitril zurück, das durch Mischschmelzpunkt, Debyeogramm und Analyse identifiziert werden kann.

