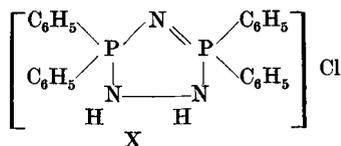


Über Phosphorstickstoffverbindungen. XXXIII¹⁾**Reaktionen von Diphenyltrichlorphosphoran mit Hydraziniumsalzen und -derivaten**

Von W. HAUBOLD, D. KAMMEL und M. BECKE-GOEHRING

Inhaltsübersicht. Beim Umsatz von Diphenyltrichlorphosphoran mit Hydraziniumhydrochlorid disproportioniert dieses, es wird $[(C_6H_5)_2PCl=N-PCl(C_6H_5)_2]Cl$ (III) und N_2 gebildet. Zum Phosphinazindihydrochlorid $[(C_6H_5)_2PCl-NH-NH-PCl(C_6H_5)_2]Cl_2$ gelangt man auf dem durch (4) beschriebenen Weg. Die Darstellung des P und N enthaltenden Fünfrings X wird beschrieben.



Abstract. Hydrazinium monochloride disproportionates on interaction with diphenyltrichlorophosphorane, giving N_2 and $[(C_6H_5)_2P(Cl)=N-PCl(C_6H_5)_2]Cl$. The phosphinazine dihydrochloride $[(C_6H_5)_2PCl-NH-NH-PCl(C_6H_5)_2]Cl_2$ is obtained according to equation (4). The preparation of the P-N five-ring compound X, formulated in „Inhaltsübersicht“, is described.

Die Reaktionen von Phosphor(V)-halogeniden mit Stickstoffverbindungen der Oxydationsstufe -3 können als Kondensationsreaktionen, die unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verlaufen, beschrieben werden²⁾. Beim Übergang zu Stickstoffverbindungen mit N höherer Oxydationsstufe treten neben Kondensations- auch Redox-reaktionen auf^{3,4)}. Der Verlauf solcher Umsetzungen wird dadurch komplizierter und hängt wesentlich von den Reaktionsbedingungen ab.

1) XXXII. Mitt. M. BECKE-GOEHRING u. M. R. WOLF, Z. anorg. allg. Chem. **373**, 245 (1970).

2) M. BECKE-GOEHRING, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 207 (1968).

3) M. BECKE-GOEHRING, W. GEHRMANN u. W. GOETZE, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 127 (1963).

4) M. BECKE-GOEHRING, A. DEBO, E. FLUCK u. W. GOETZE, Chem. Ber. **94**, 1383 (1961).

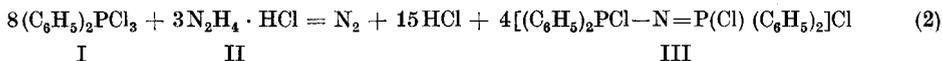
Wir versuchten, neue Verbindungen mit der Gruppierung P—NH—NH—P durch Umsetzung von Phosphor(V)-phenyl-halogeniden herzustellen. Dazu untersuchten wir zuerst die Reaktion von Diphenyltrichlorphosphoran, I, mit Hydrazinium-salzen und -derivaten. Es sollte festgestellt werden, welche Reaktionsweise — Kondensation oder Redoxreaktion — in diesem Falle bevorzugt auftritt und ob eine Redoxreaktion unterdrückt werden kann.

Bisher waren von BECKE-GOEHRING und WEBER Hydraziniumhydrochlorid, II, und PCl_5 in OPCl_3 nach der Bruttogleichung (1) umgesetzt⁵⁾ worden.



APPEL und SIEGEMUND⁶⁾ erhielten aus Triphenyldichlorphosphoran und Hydraziniumhydrochlorid in der Schmelze durch Kondensation das Phosphinaziniumdichlorid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{NH}-\text{NH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}_2$. Dagegen haben $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ und $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ in einer Redoxreaktion das Nitridsalz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{N}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Br}$ gebildet; dabei entsteht intermediär Brom, das mit weiterem $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ zu HBr und N_2 reagiert.

In 1.1.2.2-Tetrachloräthan als Lösungsmittel entsteht aus Diphenyltrichlorphosphoran, I, und Hydraziniumhydrochlorid, II, als einziges Reaktionsprodukt das Salz $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{N}=\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$, III. Setzt man I und II im Molverhältnis 2:1 ein, so werden 25% $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ zurückgewonnen. Der Gesamtumsatz läßt sich durch (2) beschreiben. $\text{N}_2\text{H}_4\text{HCl}$ unterliegt so lange einer Disproportionierung in NH_4Cl und N_2 , bis I vollständig verbraucht ist.



Diese Disproportionierung von II verläuft hier mit I als NH_3 -Akzeptor. Wenn man über 200°C erhitzt⁷⁾, kann man die Disproportionierung bekanntlich auch ohne Akzeptor beobachten.

Wir fanden keine Anzeichen für einen Reaktionsablauf, wie er bei $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ von APPEL und SIEGEMUND⁶⁾ beobachtet wurde. Daß bei den von uns angewandten Reaktionsbedingungen auch aus NH_4Cl und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ in glatter Reaktion das Nitridsalz III gebildet wird⁸⁾, steht im Einklang mit unserer Auffassung, daß die Reaktion von I und II über eine primäre Disproportionierung von II nach (2) abläuft.

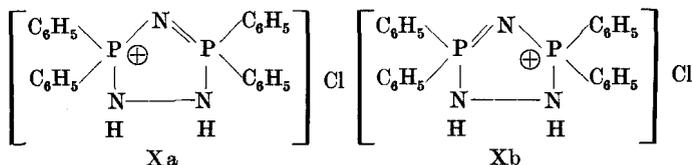
⁵⁾ M. BECKE-GOEHRING u. W. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 128 (1964).

⁶⁾ R. APPEL u. G. SIEGEMUND, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 203 (1968).

⁷⁾ K. A. HOFMANN u. F. KROLL, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 937 (1924).

⁸⁾ E. FLUCK u. F. L. GOLDMANN, Chem. Ber. **96**, 3091 (1963).

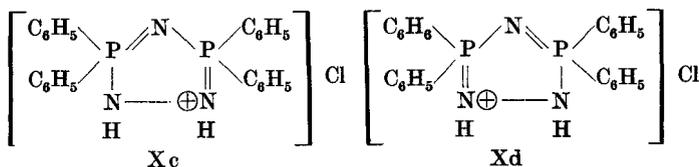
Da vom Hydrazin und seinen Derivaten ausgehend keine geeignete Verbindung mit einer Cl—P—N—N—P—Cl-Gruppierung gewonnen werden konnte, war unser Ziel nur durch den Umsatz einer Verbindung mit Cl—P—N—P—Cl-Gerüst mit einem Hydrazinderivat zu erreichen. Aus dem Phosphornitridsalz $[(C_6H_5)_2P(Cl)-N=P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl$ III und N,N'-Bis-trimethylsilylhydrazin $(CH_3)_3Si-NH-NH-Si(CH_3)_3$ entstand tatsächlich beim Arbeiten nach dem Verdünnungsprinzip Verbindung X.



X ist in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich, mit Benzol kann man es daraus ausfällen. Die salzartige Struktur wird durch die gemessene Äquivalentleitfähigkeit λ von $\lambda = 26 [Q^{-1} Mol^{-1} cm^2]$ bei $c = 10^{-3} Mol/l$ bestätigt.

Erwartungsgemäß findet man ein zu geringes Molekulargewicht.

Die chemische Verschiebung, die die P-Atome in diesem nur aus Phosphor- und Stickstoff-Atomen aufgebauten Fünfring im KMR-Spektrum verursachen, liegt bei $\delta = -23$ ppm. Der im Vergleich zu den Verschiebungen der Salze III ($\delta = -44$ ppm) und V ($\delta = -71$ ppm) hohe Wert zeigt, daß die positive Ladung nicht am Phosphor lokalisiert, sondern auf alle Ringatome verteilt ist. Neben den mesomeren Strukturen Xa und Xb sollten also auch die Formen Xc und Xd ein gewisses Gewicht haben.



Experimenteller Teil

Reaktion von $(C_6H_5)_2PCl_3$ mit $N_2H_4 \cdot HCl$ in sym. Tetrachloräthan. (s-TCÄ), Darstellung von $[(C_6H_5)_2P(Cl)-N=P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl$, III. In einem 500 ml-Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, werden 8,7 g (0,128 Mol) $N_2H_4 \cdot HCl$ und 74,7 g (0,256 Mol) $(C_6H_5)_2PCl_3$ in 300 ml TCÄ suspendiert. Unter Rühren und unter Anlegen eines mäßigen Wasserstrahlvakuum steigt man die Ölbadtemperatur langsam auf 120 bis 130°C, so daß das Lösungsmittel eben siedet. Diese und alle folgenden Operationen werden unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Nach 30 Stunden trennt man noch warm den wachsartig zusammengeschnittenen Rest des $N_2H_4 \cdot HCl$ ab (es sind nach der Trocknung 2,7 g). Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedunstet und die zurückbleibende braune Substanz in wenig

Methylenchlorid gelöst. Beim Einengen fallen farblose Kristalle von III aus, die mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Die Ausbeute, bezogen auf $(C_6H_5)_2 \cdot PCl_3$, beträgt 78% d. Th.

$C_{24}H_{20}Cl_3NP_2$ (490,7) C: gef. 57,97 (ber. 58,73); H: 4,17 (4,12); Cl: 21,07 (21,67); N: 2,99 (2,86); P: 12,55 (12,62)%.

Chemische Verschiebung in s-TCA $\delta(^{31}P) = -44,3$ ppm⁸). Die Hydrolyse von III in alkalischer Lösung und Kristallisation aus Methanol ergibt die Säure $C_{24}H_{21}NO_2P_2$ (417,4) mit einem Schmelzpunkt von 262–5°C.

C: gef. 69,49 (ber. 69,06); H: 5,06 (5,07); N: 3,38 (3,36); P: 14,89 (14,84)%.

Reaktion von $(C_6H_5)_2PCl_3$ mit $N_2H_4 \cdot HCl$ in der Schmelze. 41,6 g (0,142 Mol) $(C_6H_5)_2 \cdot PCl_3$ und 4,85 g (0,071 Mol) feingemahlene und bei 55°C getrocknetes $N_2H_4 \cdot HCl$ werden in einem gut getrockneten Kolben gründlich durchmischt. Man verdrängt die Luft durch gut getrockneten Stickstoff – der N_2 -Strom wird während der ganzen Reaktion aufrechterhalten – und taucht den Kolben in ein auf 100°C vorgeheiztes Ölbad, das rasch auf höhere Temperaturen gebracht wird. Bei 130°C wird die Masse weich, bei 170–185°C ist der Höhepunkt der HCl-Entwicklung festzustellen, 10 Minuten später läßt man abkühlen, wobei die Schmelze mit glasartiger Konsistenz erstarrt. Der harte Körper löst sich weder in Benzol noch in CCl_4 , leicht hingegen in Methylenchlorid oder Dichloräthan. Chemische Verschiebungen dieser Lösung im ^{31}P -KMR-Spektrum $\delta = -13,8$; $\delta = -34,5$; $\delta = -44,5$ ppm.

Trennversuche brachten keinen Erfolg.

Reaktion von $(C_6H_5)_2PCl_3$ mit $(CH_3)_3Si-NH-NH-Si(CH_3)_3$ zu $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NH-NH-P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl_2$, 10,5 g (0,036 Mol) $(C_6H_5)_2PCl_3$ werden in 50 ml auf 0°C gekühltem Dichloräthan (DCÄ) suspendiert. Dazu gibt man eine Lösung von 3,2 g (0,018 Mol) $(CH_3)_3Si-NH-NH-Si(CH_3)_3$ in 50 ml DCÄ, wobei im ersten Moment eine intensive Gelbfärbung auftritt. Man rührt und erwärmt dabei die Mischung langsam auf 40°C, durch ein Teil-Wasserstrahlvakuum wird das entstehende $(CH_3)_3SiCl$ entfernt. Nach 2 Stunden trennt man den Niederschlag ab, wäscht mit mehreren Portionen DCÄ das mitentstandene $(C_6H_5)_2P(Cl)-N=P(Cl)(C_6H_5)_2Cl$ heraus und trocknet im Hochvakuum.

Die chemische Verschiebung in DCÄ beträgt $\delta(^{31}P) = -71$ ppm.

$C_{24}H_{22}Cl_4N_2P_2$ (542,2) C: gef. 52,68 (ber. 53,15); H: 4,22 (4,07); Cl: 26,81 (26,20); N: 5,88 (5,17); P: 11,05 (11,41)%.

Reaktion von $(C_6H_5)_2P(O)-NH-NH-P(O)(C_6H_5)_2$, VI, mit PCl_5 . Darstellung von $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NH-NH-P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl_2$, V. 43,2 g (0,1 Mol) VI werden in 300 ml Methylenchlorid suspendiert, der Reaktionskolben wird mit einem Eis/Kochsalzbad gekühlt, und schließlich fügt man vorsichtig 41,6 g (0,2 Mol) PCl_5 hinzu, so daß das schwerere PCl_5 untersinkt, während VI an der Oberfläche schwimmt. Ein Rückflußkühler mit Trockenrohr ergänzt die Apparatur. Nun wird durch vorsichtiges Rühren mit einem Magnetrührer die Reaktion in Gang gebracht. Nach etwa 15 Minuten ist eine feine Suspension entstanden, das Eisbad wird durch ein kaltes Ölbad ersetzt und dieses allmählich auf 40–50°C erhitzt. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, wird der Kühler durch eine Brücke vertauscht und die Lösung auf ein Viertel eingengt. Über Nacht fällt V als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 61% d. Th.; Fp. 159–61°C (unter Zers.). Chemische Verschiebung in Methylenchlorid $\delta(^{31}P) = -70,8$ ppm. $C_{24}H_{22}Cl_4N_2P_2$ (542,2) C: gef. 53,11 (ber. 53,15); H: 4,38 (4,07); Cl: 26,18 (26,20); N: 5,36 (5,17); P: 11,42 (11,41)%.

Der N-Wert wurde durch Titrieren des Hydrazins nach PENNEMANN bestimmt.

Reaktion von Benzidin mit $(C_6H_5)_2PCl_3$. Darstellung von $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NH- -C_6H_4-C_6H_4-NH-P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl_2$, VIa. 9,3 g (0,05 Mol) Benzidin und 29,2 g (0,1 Mol $(C_6H_5)_2PCl_3$ werden in 300 ml 1,2-Dichloräthan suspendiert, der Kolben wird mit Rührer und Rückflußkühler versehen, der über ein $CaCl_2$ -Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden ist, und in ein Ölbad getaucht. Die anfangs gelbe Suspension entfärbt sich bei 50° , ab 75° kommt die HCl-Bildung in Gang, sie klingt nach 1 h ab; trotzdem wird noch für 6 h unter Rückfluß gekocht und der Chlorwasserstoff durch ein leichtes Vakuum abgesaugt. Der Niederschlag von VII wird abgetrennt, gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 91% d. Th., bei $183-190^\circ$ sintert die Substanz, sie zersetzt sich bei $205^\circ C$. $C_{36}H_{30}Cl_4N_2P_2$ (694,4) C: gef. 61,98 (ber. 62,27); H: 4,51 (4,35); Cl: 20,41 (20,42); N: 3,98 (4,04); P: 8,86 (8,92)%.

Reaktion von $[(C_6H_5)_2P(Cl)=N-P(Cl)(C_6H_5)_2]Cl$, III, mit Bis[-trimethylsilyl]-hydrazin, Darstellung von X. In einem 1 l-Dreihalskolben, der mit einem Rückflußkühler und zwei graduierten Tropftrichtern versehen ist, werden 300 ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter ständigem Durchleiten von Stickstoff, Rühren und Erwärmen des Lösungsmittels auf $35-40^\circ C$ wird im weiteren nach dem Verdünnungsprinzip gearbeitet. Aus dem einen Tropftrichter werden 100 ml der CH_2Cl_2 -Lösung von 8,8 g (0,05 Mol) Bis[-trimethylsilyl]-hydrazin, aus dem anderen 200 ml der CH_2Cl_2 -Lösung von 24,5 g (0,05 Mol) III langsam zutropft, u. z. im Verhältnis 1:2. Nach 3 h ist alles eingetropft, es wird noch eine weitere Stunde bei gleicher Temperatur gerührt. Von geringfügigem Niederschlag wird abgefrittet und die Lösung im Rotationsverdampfer vorsichtig auf 1/5 des Ausgangsvolumens eingeeengt. Beim Ausfällen mit Benzol bildet sich zunächst ein öliger Niederschlag, der beim Stehen über Nacht fest wird. Man löst das Produkt in wenig kaltem Methylenchlorid, trennt vom Ungelösten und fällt durch kaltes Benzol die Verbindung X aus. Sie wird im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 48% d. Th. Chemische Verschiebung in Methylenchlorid $\delta(^{31}P) = -22,9$ ppm.

$C_{24}H_{22}ClN_3P_2$ (449,6) C: gef. 62,14 (ber. 64,06); H: 5,08 (4,93); Cl: 8,15 (7,88); N: 9,24 (9,35); P: 13,66 (13,78)%.

Die Äquivalentleitfähigkeit in Methylenchlorid beträgt $\Lambda_c = 25,8 [\Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2]$, bei $c = 0,0016 \text{ Mol/l}$.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. März 1970.

Anschr. d. Verf.: Dr. W. HAUBOLD

Inst. f. Anorgan. Chemie d. Univ. Stuttgart
7 Stuttgart-N, Schellingstr. 26

Dr. D. KAMMEL

Anorgan.-Chem. Institut der Univ. Heidelberg
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

Frau Prof. Dr. M. BECKE-GOEHRING

Gmelin-Institut

6 Frankfurt/Main, Varrentrappstr. 40/42