

Über Phosphorstickstoffverbindungen. XXIX¹⁾

Reaktionen von Diphenyltrichlorphosphoran mit Stickstoff enthaltenden Verbindungen

VON WOLFGANG HAUBOLD und MARGOT BECKE-GOEHRING

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von Diphenyltrichlorphosphoran mit Amidn führt zu $(C_6H_5)_2P(Cl)=N$ -Acylverbindungen, die sich zu den entsprechenden Säuren hydrolysieren lassen, während mit Aminen die salzartigen Verbindungen $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NHR]Cl$ entstehen, die nur zum Teil in ein Phosphinimin $(C_6H_5)_2P(Cl)=NR$ übergehen.

Abstract. The reaction of diphenyltrichlorphosphorane with amides leads to $(C_6H_5)_2P(Cl)=N$ -acyl compounds, whereas with amines salt-like compounds, $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NHR]Cl$, are formed.

Die Reaktionen von Phosphorpentachlorid mit Ammoniak, Amidn und Aminen sind weitgehend untersucht und beschrieben worden²⁾. Entsprechende Untersuchungen mit Diphenyltrichlorphosphoran, $(C_6H_5)_2PCl_3$, sind hingegen nur mit NH_4Cl und NH_3 bekannt. Da in vielen Fällen das substituierte Phosphorhalogenid dem PCl_5 als Reaktionspartner vorzuziehen ist, war es für uns von Interesse, die Reaktionen von $(C_6H_5)_2PCl_3$ genauer zu studieren und mit denen des Phosphorpentachlorids zu vergleichen.

Diphenyltrichlorphosphoran liegt in polaren Lösungsmitteln in $[(C_6H_5)-PCl_2]^+$ und Cl^- Ionen dissoziiert vor, die chemische Verschiebung der $^{31}P_2$ Kerne im KMR-Spektrum beträgt $\delta = -73$ ppm³⁾, bei Zugabe von PCl_5 läßt sich die Bildung des $[PCl_6]^-$ Anions nachweisen⁴⁾.

Auch die entsprechende Methylverbindung ist, wie BAUMGÄRTNER zeigte⁵⁾, salzartig gebaut. In $(CH_3)_2P(O)Cl$ gelöst haben die Phosphoratome von $[(CH_3)_2PCl_2]Cl$ eine chemische Verschiebung von $\delta = -124$ ppm.

¹⁾ XXVIII. Mittlg.: M. BECKE-GOEHRING u. D. JUNG, Z. anorg. allg. Chem. **372**, 232 (1970).

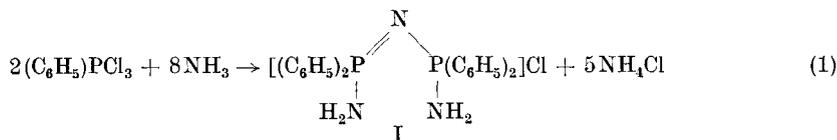
²⁾ M. BECKE-GOEHRING u. E. FLUCK, Angew. Chem. **74**, 382 (1962). — M. BECKE-GOEHRING, Fortschr. chem. Forsch. **10**, 207 (1968).

³⁾ Alle chemischen Verschiebungen wurden mit 85proz. H_3PO_4 als externem Standard bei 24,3 MHz vermessen.

⁴⁾ H. P. LATSCHA, Z. Naturforsch. **23b**, 139 (1968).

⁵⁾ R. BAUMGÄRTNER, W. SAWODNY u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 171 (1964).

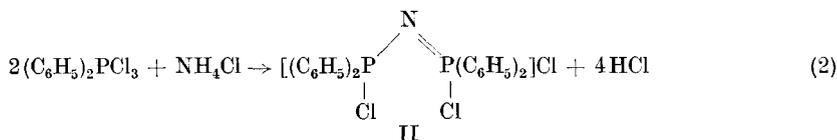
Aus $(C_6H_5)_2PCl_3$ und überschüssigem Ammoniak erhielten BEZMAN und SMALLEY nach (1) das Salz I⁶⁾.



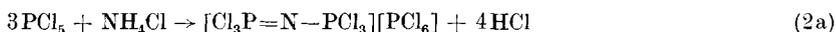
Dieser Reaktionsverlauf entspricht genau der von SCHARF und BECKE-GOEHRING gefundenen Umsetzung von PCl_5 mit flüssigem Ammoniak nach (1a)⁷⁾.



FLUCK und GOLDMANN stellten aus NH_4Cl und $(C_6H_5)_2PCl_3$ das Salz II dar⁸⁾.

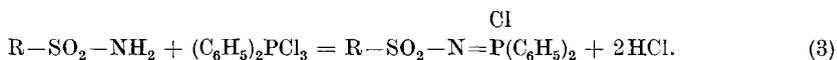


Auch hier liefert die entsprechende Reaktion mit PCl_5 das vergleichbare Salz IIa⁹⁾.



IIa

Säureamide reagieren nach KIRSANOV mit PCl_5 unter Bildung einer Trichlorphosphazoverbindung¹⁰⁾, $Cl_3P=N-Acyl$. Auch $(C_6H_5)_2PCl_3$ setzt sich in genau der gleichen Weise um, man erhält die Substanzen III und IV.



III: R = C_6H_5-

IV: R = Cl-

III ist eine farblose, kristalline, kaum hygroskopische Substanz mit einem Schmelzpunkt von 108–110 °C. IV fällt als farbloses Öl an. Beim Versuch, es zu destillieren, tritt Zersetzung ein.

III und IV lassen sich durch vorsichtige Hydrolyse in die Verbindungen V und VI überführen. Von den zwei möglichen tautomeren Formen Va und Vb sollte Vb mit einer Wasserstoffbrückenbindung die stabilere sein⁸⁾¹¹⁾.

⁶⁾ I. I. BEZMAN u. J. H. SMALLEY, Chem. and Ind. **1960**, 839.

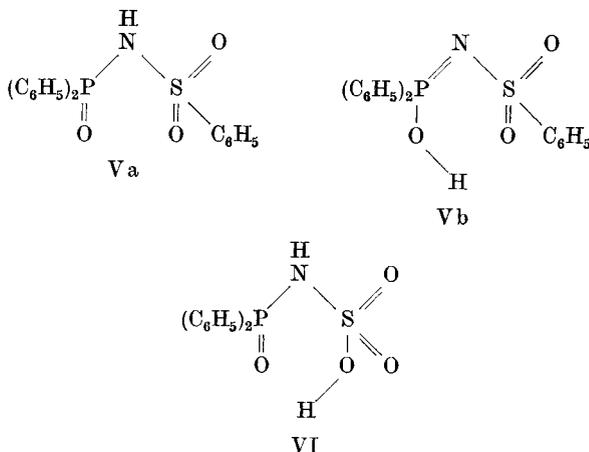
⁷⁾ B. SCHARF u. M. BECKE-GOEHRING, Z. anorg. allg. Chem. **353**, 320 (1967).

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

⁹⁾ M. BECKE-GOEHRING u. W. LEHR, Chem. Ber. **94**, 1591 (1961).

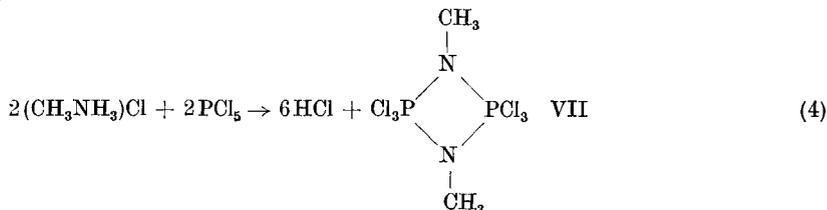
¹⁰⁾ A. V. KIRSANOV, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **22**, 1346 (1952).

¹¹⁾ M. BECKE-GOEHRING u. W. HAUBOLD, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 120 (1964).



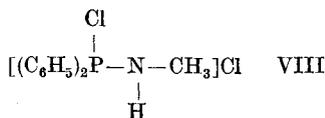
Aus V und Na-methylat entsteht in Methanol das Na-Salz von V.

Abweichend von den beim PCl_5 gefundenen Umsetzungen verhält sich das Diphenyltrichlorphosphoran gegenüber Aminhydrochloriden. Aus PCl_5 und $[CH_3NH_3]Cl$ bildet sich als Hauptprodukt das dimere Phosphazan VII¹²⁾¹³⁾.



Von der aus Anilinhydrochlorid und PCl_5 dargestellten Verbindung $C_6H_5N=PCl_3$ ist noch nicht eindeutig geklärt, ob sie monomer oder dimer vorliegt¹⁴⁾.

Mit Methylammoniumchlorid reagiert $(C_6H_5)_2PCl_3$ in siedendem Tetra-chloräthan. Als einziges Reaktionsprodukt kann das äußerst hygroskopische Salz VIII isoliert werden.



Beim Zusammenschmelzen der gleichen Ausgangsprodukte im Vakuum auf 160–180 °C werden 3 Mole HCl abgegeben, aber aus dem spröden Rück-

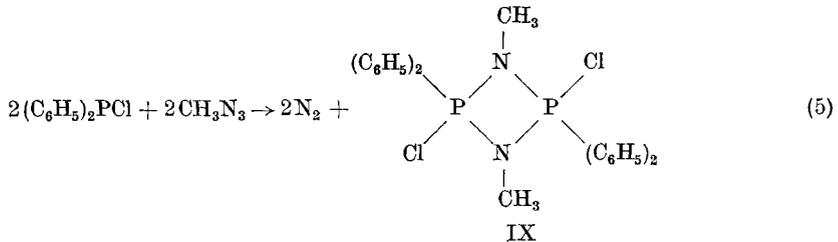
¹²⁾ A. C. CHAPMAN, W. S. HOLMES, N. L. PADDOCK u. H. T. SEARLE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1825.

¹³⁾ M. BECKE-GOEHRING u. B. SCHARF, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 154 (1966).

¹⁴⁾ G. I. DERKACH, J. N. SHMUROVA, A. V. KIRSANOV, W. I. SCHEWTSCHENKO u. A. S. SCHTEPANEK, Phosphazo-Verbindungen, S. 183ff., Kiew 1965.

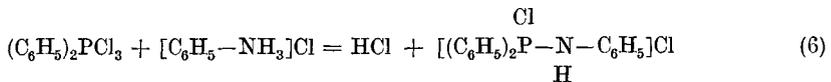
stand läßt sich das erwartete $[(C_6H_5)_2P(Cl)=N-CH_3]_2$, IX, weder isolieren noch im ^{31}P -KMR-Spektrum nachweisen.

HORMUTH hat IX aus dem Chlor-diphenylphosphin und Methylazid darstellen können¹⁵⁾.



Werden 2 Mole $(C_6H_5)_2PCl_3$ und 1 Mol $[CH_3NH_3]Cl$ im Vakuum auf $200^\circ C$ erhitzt, dann spalten sich 3 Mole HCl und 1 Mol Methylchlorid ab, es entsteht wie in (2) in 90proz. Ausbeute Verbindung II. Eine Methylchlorid-Abspaltung ist bei den genannten Bedingungen nichts Außergewöhnliches²⁾.

Aus Anilinhydrochlorid und $(C_6H_5)_2PCl_3$ schließlich lassen sich beim Zusammenschmelzen je nach den Bedingungen das Salz X oder das Chlor-diphenylphosphin-phenylimin XI isolieren. XI wird durch HCl leicht wieder in X übergeführt¹⁶⁾.



X



XI

Aus beiden Verbindungen entsteht bei der Hydrolyse das Anilid der Diphenylphosphin-säure $(C_6H_5)_2P(O)-NH-C_6H_5$. Das extrem feuchtigkeitsempfindliche, wachsartig anfallende Phosphinimin XI ist monomer. Es wurde in reinerer Form von BOCK und WIEGRÄBE aus Phenylazid und Chlor-diphenylphosphin dargestellt¹⁷⁾, vgl. (5).

Diese Reaktionen von $(C_6H_5)_2PCl_3$ mit Aminen zeigen, daß die Phenylreste am Phosphoratom eine salzartige Struktur, wie z. B. $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NH-C_6H_5]Cl$, stabilisieren, so daß diese Stufen abgefangen werden können. Der phenylierte Phosphor tritt stets mit der Koordinationszahl 4 auf.

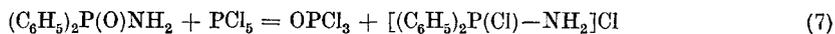
Man sollte nach diesen Ergebnissen erwarten, daß nicht nur mit Aminen, sondern auch mit NH_3 oder NH_4Cl die salzartige Stufe $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NH_2]Cl$, XII, isoliert werden kann. Diese Verbindung existiert tatsächlich,

¹⁵⁾ P. B. HORMUTH u. H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **365**, 26 (1969).

¹⁶⁾ Zu analogen Reaktionen mit $(C_6H_5)_3PCl_2$ siehe L. HORNER u. H. OEDIGER, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959).

¹⁷⁾ H. BOCK u. W. WIEGRÄBE, Chem. Ber. **99**, 1068 (1966).

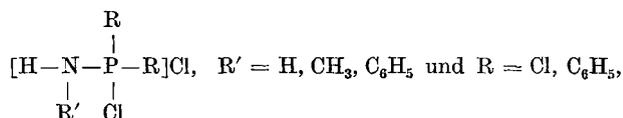
sie kann nach (7) leicht aus PCl_5 und Diphenylphosphinsäureamid erhalten werden¹⁸⁾.



XII

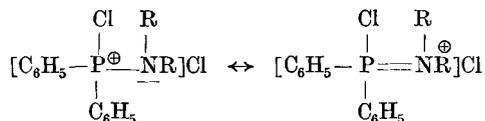
Auch am Stickstoff substituierte Amide lassen sich mit PCl_5 nach (7) umsetzen, z. B. entstehen aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_3$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ die Verbindungen VIII und X. Sie scheiden sich beim Fällen mit CCl_4 als nicht ganz reine Öle ab, die im KMR-Spektrum einzig das erwartete Signal zeigen und deren P:N-Verhältnis 1:1 beträgt. Der Cl-Wert ist wegen anhaftendem Lösungsmittel zu hoch.

Die Reaktion von PCl_5 , PRCl_4 oder PR_2Cl_3 mit Ammoniak oder Aminen scheint demnach über eine salzartige Zwischenstufe



zu verlaufen.

Während aber die experimentellen Möglichkeiten zum Nachweis von z. B. $[\text{H}_2\text{N}-\text{PCl}_3]\text{Cl}$ noch nicht ausreichen, kann man die stabilen Salze $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{NHR}]\text{Cl}$, $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, isolieren. Sie lassen sich als Phosphonium-Ammoniumsalze formulieren.



Aus den chemischen Verschiebungen in Tab.1 ist ersichtlich, daß solche P-Atome, die die Ladung teilweise an ein Stickstoffatom abgeben können, eine stärkere Abschirmung zeigen als $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_2]\text{Cl}$, in dem eine reine Phosphoniumionenstruktur vorliegt.

Tabelle 1
Chemische Verschiebung im ^{31}P -KMR-Spektrum

Verbindung	chemische Verschiebung in ppm ³⁾
$[(\text{CH}_3)_2\text{PCl}_2]\text{Cl}$	-124
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_2]\text{Cl}$	-73
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{NHCH}_3]\text{Cl}$	-66
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{NHC}_6\text{H}_5]\text{Cl}$	-56
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{NH}_2]\text{Cl}$	-51

¹⁸⁾ M. BECKE-GOEHRING u. W. HAUBOLD, Z. anorg. allg. Chem. **338**, 305 (1965).

Experimentelles

Darstellung von $(C_6H_5)_2P(Cl)=N-SO_2-C_6H_5$, **III**: Die im Molverhältnis 1:1 eingesetzten Ausgangsstoffe $(C_6H_5)_2PCl_3$ und $H_2N-SO_2-C_6H_5$ werden gut vermischt eine Stunde auf $120^\circ C$, dann 2 Stunden auf $140^\circ C$ erhitzt. Man legt zunächst leichtes, dann volles Wasserstrahlvakuum an. Das nach dem Abkühlen zurückbleibende zähe Öl wird beim Erwärmen mit CCl_4 fest und kann daraus auch umkristallisiert werden. Ausbeute: 90% d. Th., Fp. $108-110^\circ C^{19}$.

Chemische Verschiebung in Tetrachloräthan $\delta(^{31}P) = -31,5$ ppm.

Darstellung von $(C_6H_5)_2P(O)-NH-SO_2-C_6H_5$, **V**: Die Verbindung **III** wird mit Eiswasser und zur Emulgierung mit etwas Methanol geschüttelt. Man erwärmt kurz auf $60^\circ C$, filtriert das weiße Pulver, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Fp. $195-201^\circ C$.

$C_{18}H_{16}NO_3PS$, Molgewicht (ebullioskopisch in Benzol): 373 (ber. 357), C: gef. 60,47 (ber. 60,50); H: 4,74 (4,48); P: 8,58 (8,68); S: 9,42 (8,95)%.

Chemische Verschiebung in Methanol $\delta(^{31}P) = -20,5$ ppm.

Wird **V** mit der äquivalenten Menge Na-methylat in Methanol umgesetzt und die Lösung eingeeengt, so scheiden sich nach einigen Tagen derbe, farblose Kristalle des Na-Salzes ab.

$C_{18}H_{15}NO_3PSNa$ (379), C: gef. 53,0 (ber. 57,0); H: 4,34 (4,24); N: 3,53 (3,69); P: 7,63 (8,19); S: 7,75 (8,45)%.

Die gefundenen Werte liegen 7–8% zu tief, die Verbindung enthält wahrscheinlich eine entsprechende Menge Kristallwasser. Chemische Verschiebung in Methanol $\delta(^{31}P) = -15$ ppm.

Darstellung von $(C_6H_5)_2P(Cl)=N-SO_2-Cl$, **IV**: $(C_6H_5)_2PCl_3$ und H_2N-SO_2-Cl werden im Molverhältnis 1:1 in Methylenchlorid so lange am Rückfluß gekocht (4–5 Stunden), bis kein HCl mehr entweicht. Das Lösungsmittel wird erst an der Wasserstrahlpumpe und schließlich am Hochvakuum entfernt. Beim Erhitzen tritt ab $180^\circ C$ Zersetzung ein. Die Ausbeute ist quantitativ.

$C_{12}H_{10}Cl_2NO_2PS$, Molgewicht (Durchschnitt aus mehreren kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen) 331 (ber. 334), C: gef. 43,1 (ber. 43,1); H: 2,9 (3,0); Cl: 20,6 (21,2); N: 4,0 (4,2)%.

Chemische Verschiebung $\delta(^{31}P) = -36,5$ ppm.

Darstellung von $(C_6H_5)_2P(O)-NH-SO_2-OH$, **VI**: Die Verbindung **IV** wird mit Eisstückchen versetzt und geschüttelt. Man gibt zur Emulgierung nur soviel Methanol zu, daß keine Erwärmung auftritt. Das sich abscheidende weiße Pulver wird mit Wasser gewaschen und vorsichtig aus Methanol oder Benzol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Fp. $167-168^\circ C$.

$C_{12}H_{12}NO_4PS$ (297), C: gef. 49,9 (ber. 48,5); H: 4,37 (4,04); N: 4,4 (4,7); S: 10,5 (10,8)%.

Das gegen Phenolphthalein bestimmte Äquivalentgewicht betrug 296. Auch Ameisensäure hydrolysiert **IV** zu **VI**, dabei wird aber zum Teil die P–N-Bindung gespalten, es entsteht $(C_6H_5)_2P(O)Cl$ und H_2N-SO_2-OH .

Darstellung von $[(C_6H_5)_2P(Cl)-NHCH_3]Cl$, **VIII**: 0,4 Mole $(C_6H_5)_2PCl_3$ und 0,4 Mole $[CH_3NH_3]Cl$ werden in 500 ml trockenem Tetrachloräthan auf $140^\circ C$ (Badtemperatur) erhitzt. Man rührt und legt am Ende der Reaktion (nach 3 Stunden) leichtes Wasserstrahlvakuum an, um restliche HCl zu entfernen. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungs-

¹⁹ V. I. SHEVCHENKO, V. I. STRATIENKO u. A. M. PINCHUK, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **30**, 1566 (1960); C. A. **55**, 1490 (1961).

mittel im Vakuum abdestilliert, nachdem vorher eventuell noch vorhandenes $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ abgetrennt wurde. Bei -20°C bildet sich nach Tagen eine wachsartige Substanz, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist, aus ganz wenig 1,2-Dichloräthan aber umkristallisiert werden kann und dann als weißes, extrem feuchtigkeitsempfindliches Pulver anfällt.

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NP}$ (286), C: gef. 54,65 (ber. 54,57); H: 5,08 (4,93); Cl: 22,4, 20,9 (24,8); N: 4,5 (4,8)%.

Die in Nitrobenzol bestimmte Äquivalentleitfähigkeit beträgt ($c = 0,011$ Mol/l), $\lambda = 9,8 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Die chemische Verschiebung in Tetrachloräthan ist $\delta(^{31}\text{P}) = -66$ ppm.

Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$, **II**: 0,05 Mole $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ und 0,025 Mole $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ werden gut vermischt zusammengeschmolzen. Nachdem 1 Stunde auf 150°C erhitzt wurde, hält man für 2 weitere Stunden die Temperatur auf $180-200^\circ\text{C}$ und legt volles Wasserstrahlvakuum an den Kolben. Der auftretende Gewichtsverlust entspricht der Abgabe von 3 Molen HCl und 1 Mol CH_3Cl . Der glasige Rückstand wird aus wenig 1,2-Dichloräthan umkristallisiert. Die entstandene Verbindung **II** wurde durch das KMR-Spektrum, das IR-Spektrum und die Cl-Analyse identifiziert.

Darstellung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})-\text{NHC}_6\text{H}_5]\text{Cl}$, **X**: 0,2 Mol $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ und 0,2 Mol $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_3]\text{Cl}$ werden vermischt und langsam im Ölbad erhitzt. Die HCl-Abspaltung beginnt bei 130°C ; man hält 4 Stunden auf $140-150^\circ\text{C}$ und legt in den letzten 2 Stunden volles Wasserstrahlvakuum an. Unter diesen Bedingungen war im KMR-Spektrum nur das Signal von **X** zu finden, aber kein Ausgangsmaterial und kein **XI**.

Die spröde Masse wird aus 1,2-Dichloräthan umkristallisiert (10 g Rohprodukt, 10 g Dichloräthan, im Kühlraum die Kristallisation einleiten, durch leichtes Erwärmen vervollständigen) und mit CCl_4 und Petroläther gewaschen. Die Kristalle werden bei 122°C glasig und schmelzen von $133-137^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{PN}$ (348), C: gef. 61,9 (ber. 62,1); H: 4,7 (4,6); Cl: 18,5 (20,4); N: 4,3 (4,0); P: 9,2 (8,9)%.

Chemische Verschiebung in Tetrachloräthan $\delta(^{31}\text{P}) = -55$ ppm. Die Äquivalentleitfähigkeit in Nitrobenzol betrug ($C = 0,013$ mol/l) $\lambda = 10 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1}$.

Darstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Cl})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$, **XI**: Äquivalente Mengen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}_3$ und $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ werden im Wasserstrahlvakuum zusammengeschmolzen. Man steigert die Temperatur im Verlauf von 2 Stunden auf 180°C und hält danach noch 1 Stunde auf $180-200^\circ\text{C}$. Der Gewichtsverlust entspricht 3 Mol HCl. Die zurückbleibende wachsartige Substanz ist sehr hygroskopisch. Sie löst sich gut in Benzol, CCl_4 und Dichloräthan, konnte aber nicht umkristallisiert werden. Mit Wasser entsteht $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_5$, Fp. 230 bis 232°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ClNP}$, Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) 347 (ber. 311,5), Cl: gef. 12,4 (ber. 11,4); N: 4,6 (4,5); P: 8,6 (9,95)%.

Chemische Verschiebung in Dichloräthan $\delta(^{31}\text{P}) = -14$ ppm.

Heidelberg, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. März 1969.