

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 349

Februar 1967

Heft 5-6, S. 225-336

Amino-phosphane. VIII¹⁾

Über ein Octaphenyltetraphosphornitridchlorid und ein Tetraphenyldiphosphin-N-diphenylphosphino-imid

Von HEINRICH NÖTH und LUDWIG MEINEL

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die Silanzerspaltung von Hexamethyldisilazan durch Diphenylphosphorchlorid führt je nach den Reaktionsbedingungen zu Trimethylchlorosilan und $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ (1), $[(C_6H_5)_2P]_3N \cdot HCl$ (4) und $[(C_6H_5)_2P]_4NCl$ (5). 1 setzt sich mit Diphenylphosphorchlorid in Gegenwart von Triäthylamin zu $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2$ (6) um, das auch durch Deprotonierung von 4 entsteht. 5 besitzt die Struktur eines Octaphenyltetraphosphornitridchlorids und ist besonders leicht aus $(C_6H_5)_2PCl$ und $(C_6H_5)_2P-N[Si(CH_3)_3]_2$ erhältlich.

Summary

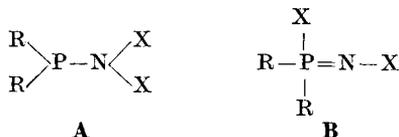
The cleavage of hexamethyldisilazane by diphenylphosphorus chloride yields trimethylchlorosilane as well as $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ (1), $[(C_6H_5)_2P]_3N \cdot HCl$ (4), or $[(C_6H_5)_2P]_4NCl$ (5), according to the reaction conditions. 1 and diphenylphosphorus chloride yield in the presence of triethylamine $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2$ (6) which can also be obtained from 4 and triethylamine. The structure of 5 is shown by ^{31}P -NMR studies to be an octaphenyl tetraphosphorus nitride chloride. 5 is most readily prepared from $(C_6H_5)_2PCl$ and $(C_6H_5)_2P-N[Si(CH_3)_3]_2$.

Aminophosphane repräsentieren Systeme mit einer Anhäufung freier Elektronenpaare an benachbarten Atomen. Dies veranlaßte vergleichende Untersuchungen über Basizität und nucleophilen Charakter¹⁻⁹⁾, wobei man

- 1) VII. Mitteil.: H. NÖTH u. H. J. VETTER, Chem. Ber. **98**, 1981 (1965).
- 2) H. J. VETTER u. H. NÖTH, Chem. Ber. **96**, 1308 (1963).
- 3) R. R. HOLMES u. R. P. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 357 (1962).
- 4) G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE u. A. P. LANE, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3984.
- 5) H. H. SISLER u. N. SMITH, J. org. Chemistry **26**, 4733 (1961).
- 6) A. B. BURG u. J. SLOTA, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 (1958).
- 7) R. P. NIELSEN u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 753 (1963).
- 8) A. W. HART u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 617 (1964).
- 9) R. B. KING, Inorg. Chem. [Washington] **2**, 936 (1963).

aus dem bei der Alkylierung¹⁾⁴⁻⁶⁾, der Chloraminierung⁷⁾⁸⁾ u. a. erhaltenen Ergebnissen auf eine (dp)- π -Bindung zwischen Stickstoff- und Phosphoratom schloß. Ein schlüssiger Beweis für dieses Postulat steht noch aus; hingegen ist der Doppelbindungscharakter der P—N-Bindung im Phosphinimid und anderen Phosphazenen gesichert.

Amino-phosphane (Phosphazane) sind mit Phosphazenen isomer. Wegen des hohen nucleophilen Potentials des Phosphors in den Aminophosphanen liegt eine Umlagerung, die eine Wanderung von X vom Stickstoffatom im Phosphazan **A** zum Phosphoratom im Phosphazen **B** bedingt, durchaus

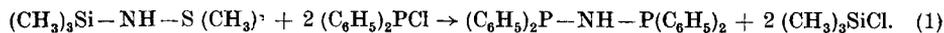


im Bereich des Möglichen. Die Verschiebung einer Alkylgruppe vom Stickstoff- zum Phosphoratom, z. B. unter den Bedingungen der MICHAELIS-ARBUSOW-Reaktion¹⁰⁾, wurde bislang nicht beobachtet, und Aminophosphane vom Typ $\text{R}_2\text{P}-\text{NHR}'$ (Wanderung des H-Atoms) liegen nicht in einem Phosphazan-Phosphazen-Gleichgewicht, sondern nur als Phosphazan vor. Damit X wandert, muß also eine Gruppe vorliegen, die im Gegensatz zu $\text{X} = \text{H}$ lockerer an das Stickstoffatom gebunden ist und eine festere Bindung mit dem Phosphor einzugehen vermag. Im Rahmen von Untersuchungen zur Synthese des Liganden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{NH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1**) fanden wir, daß die Diphenylphosphorgruppe unter bestimmten Voraussetzungen dieser Bedingung genügt.

Reaktion zwischen Hexamethyldisilazan und Diphenylphosphorchlorid

Zur Darstellung des Tetraphenyldiphosphazans (**1**) bietet sich die Ammonolyse von Diphenylphosphorchlorid (**2**) an¹¹⁾. Auch die Silazanspaltung von Hexamethyldisilazan (**3**) durch **2** sollte zu **1** führen, wobei diese Reaktion wegen der Möglichkeit des Auftretens Si-haltiger Zwischenprodukte besonderes Interesse besitzt.

2 setzt sich mit **3** stark exotherm um. Neben Trimethylchlorsilan treten weitere einheitliche Reaktionsprodukte nur unter kontrollierten Bedingungen auf. So resultiert **1** gemäß (1) in guter Ausbeute in heißem Toluol oder bei längerem Rückflußkochen in Äther.

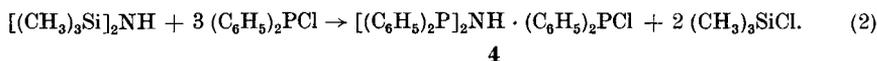


¹⁰⁾ R. G. HARVEY u. E. R. DE SOMBRE, Topics in Phosphorous Chemistry, New York, Vol. 1, S. 57 ff, 1964.

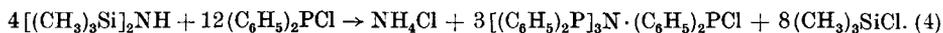
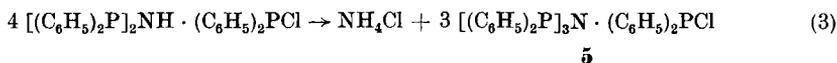
¹¹⁾ G. EWART, A. P. LANE, J. McKECHNIE u. D. S. PAYNE, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1543. Wir haben unabhängig von PAYNE **2** auf gleichem Wege erhalten.

Dabei fällt in Toluol in der Kälte zunächst ein farbloses Produkt aus, das sich beim Erwärmen nur langsam löst und dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch von etwa äquimolaren Mengen 1 und $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ $(C_6H_5)_2P$ Cl (4) hinweist.

Die zweite Komponente dieses Gemisches erhält man nach (2) beim Arbeiten in Pentan. Sie entsteht dabei weitgehend unabhängig vom Molverhältnis als weißes Pulver in Ausbeuten bis über 90%. Die in Gl. (2) für 4 angegebene Formel soll zunächst noch nichts über die Struktur der Verbindung aussagen, da diese auf anderem Wege indirekt erschlossen wurde (vgl. S. 231)



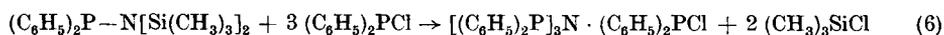
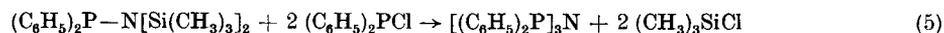
4 läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren. In Acetonitril löst sich zwar die Hauptmenge, jedoch bleibt immer ein geringer Rückstand von Ammoniumchlorid, bedingt durch die in diesem Lösungsmittel nach (3) verlaufende Zersetzung. Dementsprechend reagieren 2 und 3 in Acetonitrillösung gemäß (4) zu 5. Es erwies sich nicht immer als einfach, 5 aus der Acetonitrillösung als wohlkristallisiertes Salz zu isolieren. In dieser Hinsicht ist der Weg nach (6) vorteilhafter.



Bei allen Umsetzungen zwischen 2 und 3 tritt weder ein $(C_6H_5)_2P-NH-Si(CH_3)_3$, ein $(C_6H_5)_2P-N[Si(CH_3)_3]_2$ noch ein $[(C_6H_5)_2P]_3N$ auf, auch wenn z. B. Trimethylchlorsilan als Lösungsmittel verwendet wird um dadurch die Spaltung der zweiten Si—N-Bindung durch 2 zurückzudrängen.

Reaktion zwischen Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylphosphin und Diphenylphosphorchlorid

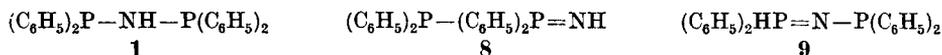
Das bei der Umsetzung von Hexamethyldisilazan und Diphenylphosphorchlorid als Zwischenprodukt der Verbindung 5 vermutete $[(C_6H_5)_2P]_3N$ (6) sollte durch Silazanspaltung von Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylphosphin (7) mit 2 nach (5) zugänglich sein. Das aus 2 und $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ erhältliche $(C_6H_5)_2P-N[Si(CH_3)_3]_2$ reagiert jedoch nicht im Sinne von (5), sondern gemäß (6), wobei 5 in langsamer Reaktion und einer Ausbeute von 84%, jedoch hoher Reinheit anfällt. Wie bei der Umsetzung nach (2) bildet



sich 5 gemäß (6) unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis der Reaktionspartner. Auch das Lösungsmittel — verwendet wurden Äther, Pentan, Toluol, Benzol — ist auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluß. Zwischenprodukte dieser langsamverlaufenden Silazanspaltung ließen sich nicht fassen.

Die Struktur von $[(C_6H_5)_2P]_2NH$ und $[(C_6H_5)_2P]_3N \cdot (C_6H_5)_2PCl$

Das Infrarot- und ^{31}P -Kernresonanzspektrum von **1** bestätigt die angenommene Struktur eines Tetraphenyldiphosphazans. Das einzige ^{31}P -Signal bei $-42,2$ ppm (bezogen auf 85proz. H_3PO_4 als externer Standard) beweist die magnetische Äquivalenz der beiden P-Atome des Moleküls. Die zur Verbindung **1** isomeren Phosphazene **8** und **9** mit zwei verschiedenen P-Atomen sind somit sicher auszuschließen.



Das Infrarotspektrum von **1** (vgl. Abb. 1) weist eine scharfe NH-Valenzschwingung bei $3215/cm$ auf, während sich kein Hinweis auf eine P—H-Bindung findet. Die Abwesenheit von $\nu P=N$ bei $\sim 1100-1350/cm^{12}$ schließt

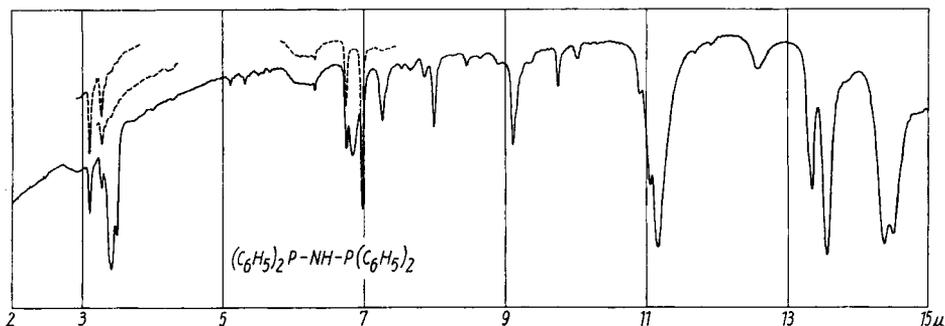


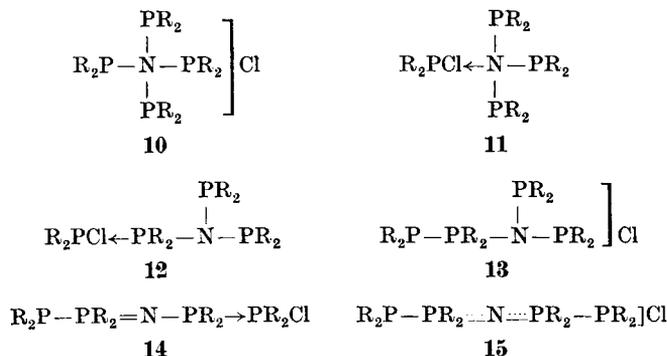
Abb. 1. Infrarotspektrum von Tetraphenyldiphosphazan in Nujol-Suspension (—) bzw. Hostaflon-Suspension (---)

ebenfalls die Strukturen **8** und **9** aus, während $\nu_{as} P_2N$ und $\nu_s P_2N$ bei $780/cm$ bzw. $680/cm$ Struktur **1** stützt.

Da die Silazanspaltung gemäß (1) das erwartete Diphosphazan liefert, könnte man folgern, daß auch die weiteren Produkte der Spaltungsreaktion, **4** und **5**, Derivate mit dreiwertigem, dreibindigem Phosphor seien, d. h., daß **4** ein Tris(diphenylphosphino)-ammoniumchlorid, **5** ein Tetrakis(diphenylphosphino)-ammoniumchlorid wäre. Dies ist jedoch nicht der Fall.

¹² H. BOCK u. W. WIEGRÄBE, Chem. Ber. **99**, 1068 (1966) und die dort zitierte Literatur.

Für Verbindung **5** sind eine Reihe von Strukturen denkbar, von denen die Strukturen **10**–**15** auf Grund der Bildungsweise von **5** näher zu diskutieren sind ($R = C_6H_5$).



Von diesen scheiden die „Addukt“-Strukturen **11**, **12** und **14** wegen der beträchtlichen elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung von **5** in Acetonitril aus, während dadurch der salzartige Charakter der Verbindung betont wird. Den einfachsten Weg zur Unterscheidung zwischen den aufgeführten Strukturen bietet das ^{31}P -Kernresonanzspektrum (Abb. 2). Das Vierlinienspektrum erweist sich als typisches AB-Spektrum, das nur mit Struktur **15** im Einklang steht, wodurch Strukturen wie **10** und **13**, aber auch **11**, **12** und **14** eindeutig ausgeschlossen werden.

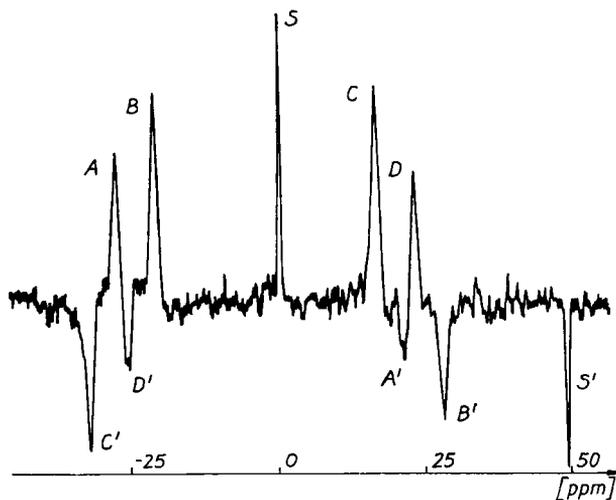


Abb. 2. ^{31}P -Kernresonanzspektrum von $[(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N(C_6H_5)_2-P(C_6H_5)_2]Cl$, aufgenommen in Acetonitril, A', B', C', D' sind die Seitenbänder der Signale A–D, S' das Seitenband zum Standard S

Die beiden magnetisch verschiedenen P-Atomkerne liefern durch P–P-Kopplung insgesamt vier Signale. Von diesen ist das Dublett bei hohem Feld (vgl. Tab. 1) den dreibindigen, endständigen P-Atomen zuzuschreiben, während das Dublett bei niedrigem Feld durch die vierbindigen P-Atome verursacht wird. Diese Zuordnung folgt aus einem Vergleich chemischer Verschiebungen mit den in der Tabelle angeführten, strukturverwandten

Verbindungen. Die aus drei verschiedenen Messungen ermittelte Kopplungskonstante J_{PP} ist mit 270 Hz recht beträchtlich und liegt in der bei anderen Strukturen mit P–P-Bindung beobachteten Größenordnung¹³⁾.

Tabelle 1
Chemische Verschiebung einiger Phosphornitrid-Salze
sowie von $\text{Ph}_2\text{PPPPh}_2\text{NPPPh}_2$ (in ppm bezogen auf 85proz. H_3PO_4 als externem Standard)
und $\text{Ph}_2(\text{S})\text{P}-\text{PPh}_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$

Verbindung	Lage der Signale in δ	J_{PP}	Lit.
$[\text{Ph}_2\text{P}-\text{Ph}_2\text{P}=\text{N}-\text{PPh}_2-\text{PPh}_2]\text{Cl}$	–28,3 –21,8 +16,5 +23,0*)	270	—
$[\text{Ph}_2\text{ClP}=\text{N}=\text{PCl}_3]\text{Cl}$	–42,3 –?14,3	**)	14)
$[\text{PhCl}_2\text{P}=\text{N}=\text{PPhCl}_2]\text{Cl}$	–41,7		15)
$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]\text{Cl}$	–21,4		17)
$\text{Ph}_2\text{P}_A-\text{P}_B\text{Ph}_2=\text{N}-\text{P}_C\text{Ph}_2$	–41,3 –39,0 –21,3 –19,0	AB = 249 Hz BC = 93 Hz	—
	–15,3 –13,0 + 7,5 +13,7***)		—

*) Signale A–D der Abb. 1.

***) J_{PP} ließ sich nicht feststellen.

***) Signale A–H der Abb. 5.

Rechnerisch¹⁶⁾ ergibt sich für **5** aus der genannten Kopplungskonstante, $2C-J = 1405$ Hz und $\sin 2\Theta = \frac{J}{2C} = 0,16$ für das Intensitätsverhältnis der Linien $A/B = A'/B' = 0,72$, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert von 0,75.

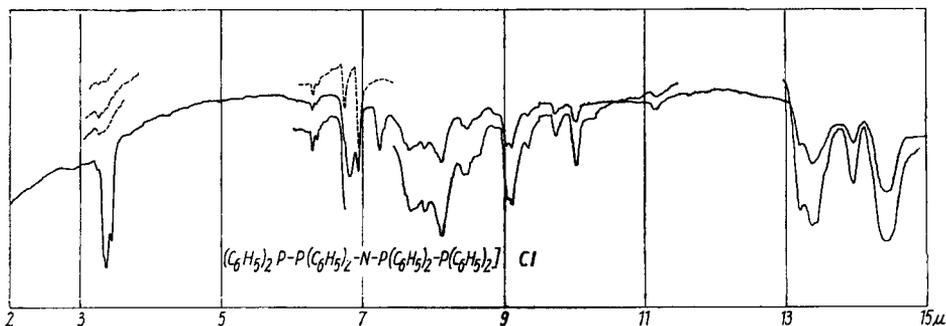


Abb. 3. IR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ in einer Aufschlammung in Nujol (—) und Hostaflon (---)

¹³⁾ E. FLUCK u. K. ISSLEIB, Chem. Ber. **99**, 2674 (1965).

¹⁴⁾ M. BECKE-GOEHRING, W. HAUBOLD u. H. P. LATSCHA, Z. anorg. allg. Chem. **333**, 120 (1964).

¹⁵⁾ E. FLUCK, Privatmitteilung.

¹⁶⁾ J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER u. H. J. BERNSTEIN, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, New York 1965, S. 119ff.

¹⁷⁾ E. FLUCK, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 181 (1962).

Das IR-Spektrum von **5** (vgl. Abb. 3) unterstützt die aus dem ^{31}P -Kernresonanzspektrum gefolgerte Struktur eines Octaphenyltetraphosphornitridchlorids, **15**. Im wesentlichen zeigt das Spektrum die Banden der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppierung, wobei $\nu_{\text{as}} \text{P}_2\text{N}$ bei $1250/\text{cm}$ gut zu erkennen ist. Phenylgruppen am vierbindigen Phosphoratom absorbieren bei $1100/\text{cm}$ ¹⁸⁾. Im IR-Spektrum von **5** finden sich dafür typische Banden bei 1093 und $1108/\text{cm}$. Vier Banden im Bereich der γ -CH-Schwingungen sprechen für das Vorliegen zweier verschiedenartig gebundener Phenylgruppen.

Die bei $718/\text{cm}$ liegende mittelstarke Bande hängt mit der Kationenbildung zusammen und könnte der symmetrischen P_2N -Valenzschwingung zugeordnet werden. Diese Zuordnung basiert auf der im $\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}-\text{PCl}_3$ -Kation bei 1340 und $823/\text{cm}$ beobachteten asymmetrischen und symmetrischen P_2N -Valenzschwingung¹⁹⁾. Die Belastung des Phosphors mit schwereren Gruppen führt zu einer Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, was wohl damit im Zusammenhang steht, daß die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung eine Schwächung der $\text{P}-\text{N}$ -Bindung nach sich zieht.

Formelmäßig werden die Bindungsverhältnisse in **5** durch die in **15** gewählte Schreibweise zum Ausdruck gebracht, die am besten und einfachsten die Ladungsverteilung wiedergibt. Wahrscheinlich ist die positive Ladung aber stärker delocalisiert, so daß zur Beschreibung des Kations Grenzstrukturen mit PP -Doppelbindungsanteilen sowie solche notwendig sind, die eine Ladungsübertragung auf die Phenylgruppen berücksichtigen.

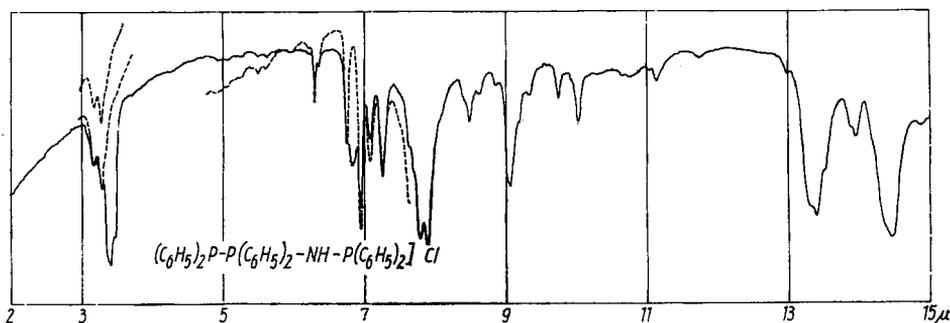


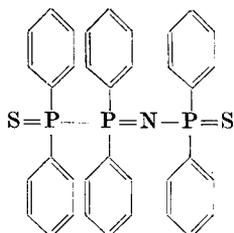
Abb. 4. IR-Spektrum von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{NH}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ in einer Aufschlammung von Nujol (---) bzw. Hostafilon (—)

Die Struktur der Verbindung **4** ist mittels ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie nicht aufzuklären, da sich **4** in keinem der geprüften Lösungsmittel ohne Zersetzung löst. Ihr IR-Spektrum (Abb. 4) gleicht jedoch weitgehend dem von **5**, so daß eine ähnliche Struktur wahrscheinlich ist. Die NH -Bande

¹⁸⁾ J. C. SHELDON u. S. Y. TYREE, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6177 (1959).

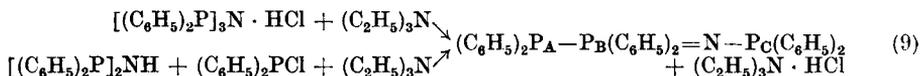
¹⁹⁾ S. AUSTIN, Dissertation, Univ. Göttingen 1963, zitiert nach H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Berlin 1966, S. 131.

Ein schonenderer Abbau von **5** gelingt mit Schwefel; er erfolgt in Benzol-lösung bei Raumtemperatur langsam zu $(C_6H_5)_2P(S)Cl$ und Tetraphenyl-diphosphin-sulfid-diphenylthiophosphorylimid (**18**)²⁰.



18

Präparativ läßt sich **17** besser als nach (7) durch Deprotonieren von **4** mit Triäthylamin oder durch Einwirkung von Diphenylphosphorchlorid auf **1** in Gegenwart eines HCl-Akzeptors wie Triäthylamin gewinnen. Schwefeladdition an **17** liefert das Disulfid **18**.



Die Strukturen der Verbindungen **17** und **18** erhellen aus der Art ihrer Darstellung und ihrem IR- und ³¹P-Kernresonanzspektrum (Abb. 5, 6 und 7, Tab. 1). Letzteres trägt für **17** die typischen Merkmale eines ABX-Spektrums.

Das nach SCHNEIDER, POPLÉ und BERNSTEIN¹⁶) mit $J_{AB} = 248,5$ Hz, $J_{AX} = 93,2$ Hz und $J_{BX} = 0$ Hz berechnete Spektrum stimmt gut mit dem beobachteten überein, mit Ausnahme der Intensitäten der Signale A und G, von denen A dieselbe Intensität wie B besitzen. Signal G intensiver als Signal H sein sollte. Die Ursache liegt darin, daß das Seitenband des Signals A (A') mit dem von G fast zusammenfällt, so daß für G ebenso wie für A (durch das Seitenband G') die Intensitäten nicht den tatsächlichen entsprechen. Die Signale A und B sind dem P-Atom P_C zuzuordnen, während P_B die Signale C–F, P_A die Signale G und H liefert. In Übereinstimmung mit der für **17** gefolgerten Struktur steht das IR-Spektrum mit Banden bei 1180 und 1172/cm (P_2N -Valenzschwingung), 1104 und 1096/cm (Phenyl-P-Banden) sowie 722/cm (sym. P_2N -Schwingung). Gegenüber den Kationen der Verbindungen **4** und **5** ist die asymmetrische P_2N -Valenzschwingung um 70–100 Wellenzahlen zu niedrigeren Frequenzen verschoben, was auf eine Abnahme der PN-Bindungsstärke beim Übergang vom Kation zum Neutramolekül im PNP-Skelett hinweist. Dieser Effekt ist nicht unerwartet und entspricht einer Abnahme in der Bindungsstärke, wie sie z. B. für die N–N-Bindung beim Übergang vom Hydraziniumion zum Hydrazin²¹) beobachtet wird.

Die Anlagerung von Schwefel an **17** bewirkt eine Erhöhung der asymmetrischen P_2N -Valenzschwingung auf 1255/cm als Folge der Positivierung der P-Atome. Die übrigen starken Banden werden durch die S-Addition zu **18** nur wenig in ihrer Lage beeinflusst, jedoch

²⁰) Über weitere Reaktionen von **17** sowie seine Eigenschaften als Komplexligand berichten wir an anderer Stelle im Rahmen dieser Reihe.

²¹) R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 884 (1955).

nimmt die Intensität der symmetrischen P_2N -Schwingung beträchtlich zu. Die Bande bei $762/cm$ dürfte der PS-Schwingung der PPS-Gruppierung zuzuordnen sein, die Bande bei $646/cm$ der N-PS-Gruppe. Die $646/cm$ Bande entspricht der PS-Schwingung in $(C_6H_5)_3PS$ ($630/cm$)²²⁾. Wegen der möglichen Kopplung im PPS-Skelett ist für diese PS-Gruppe eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zu erwarten, so daß $762/cm$ als eine sinnvolle Zuordnung erscheint, insbesondere da PS-Schwingungen auch in diesem Bereich beobachtet werden.

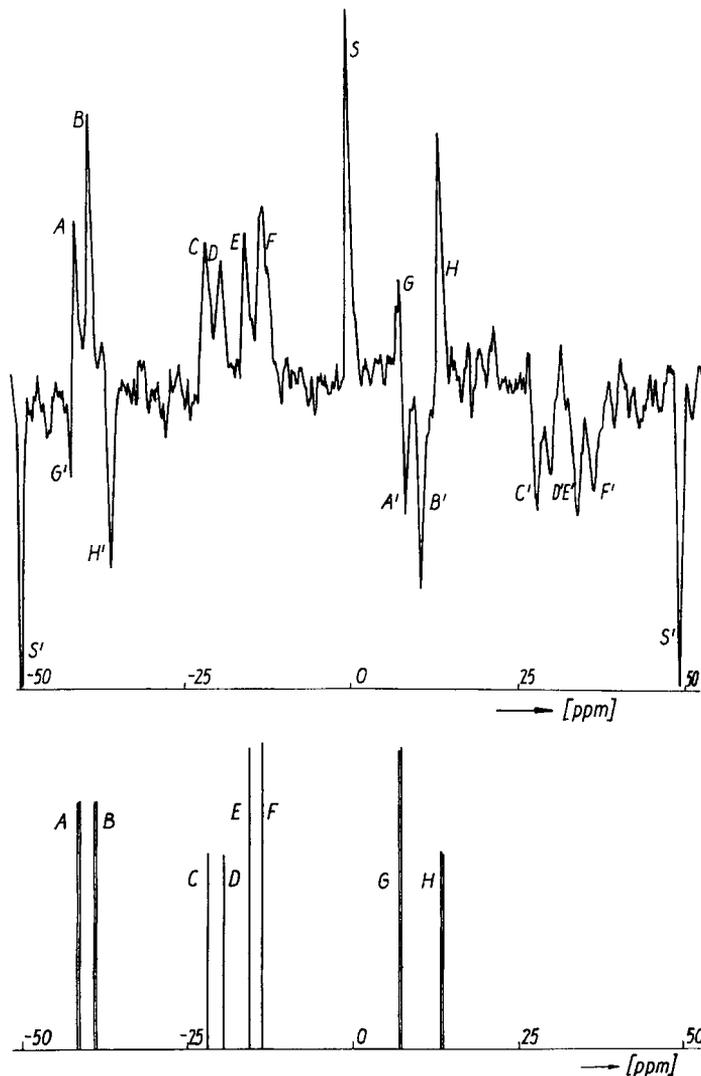


Abb. 5. Beobachtetes und berechnetes ^{31}P -Kernresonanzspektrum von $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2-NP(C_6H_5)_2$

²²⁾ K. A. JENSEN u. P. H. NIELSEN, Acta chem. scand. **17**, 1875 (1963).

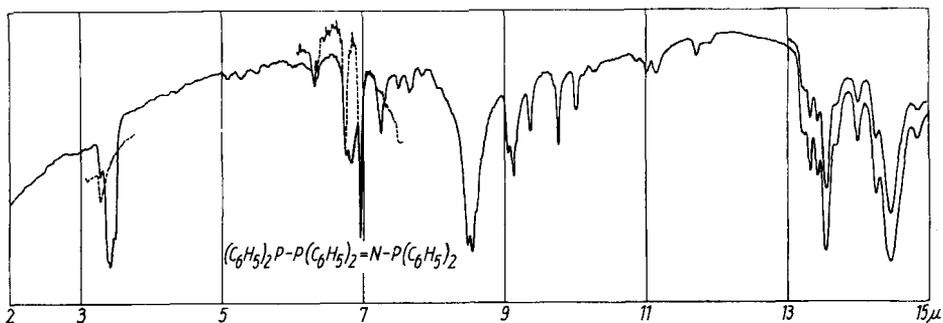


Abb. 6. IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in einer Aufschlammung in Nujol (—) bzw. Hostafilon (---)

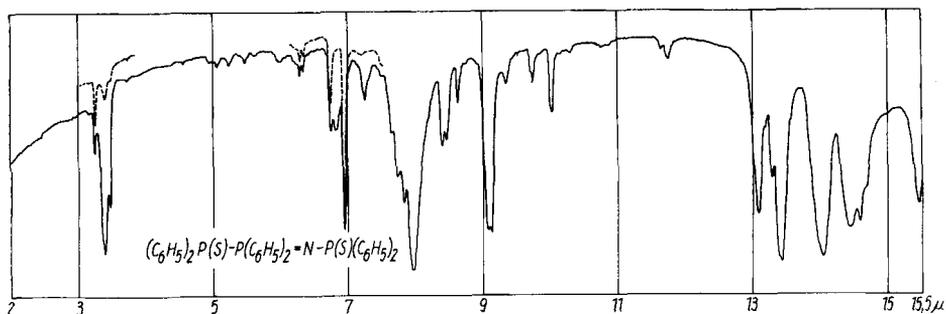


Abb. 7. IR-Spektrum von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{N}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in einer Aufschlammung in Nujol (—) bzw. Hostafilon (---)

Diskussion

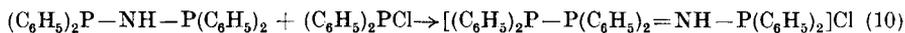
Der Silazanspaltung durch Säurehalogenide und Säureamide zur Gewinnung von Verbindungen mit P—N—Si-Skelett bedienen sich BECKE-GOEHRING und Mitarbeiter²³); die erhaltenen Verbindungen leiten sich alle von Phosphor(V)-säuren ab. Die Einwirkung von PCl_3 und Derivaten auf Aminosilane untersuchten ABEL und Mitarbeiter²⁴). Sie fanden einfach verlaufende Silazanspaltungen und erhielten z. B. aus PCl_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ P-Trichlor-N-triäthyl-cyclo-triphosphazan. Die diesen Reaktionen analoge Einwirkung von Dimethylarsenchlorid auf Hexamethyldisilazan führte zu Tris(dimethylarsino)-amin²⁵), dem As-Homologen des Tris(dimethylphos-

²³) M. BECKE-GOEHRING u. G. WUNSCH, Liebigs Ann. Chem. **618**, 43 (1958); Chem. Ber. **93**, 326 (1960); M. BECKE-GOEHRING u. H. KRILL, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961).

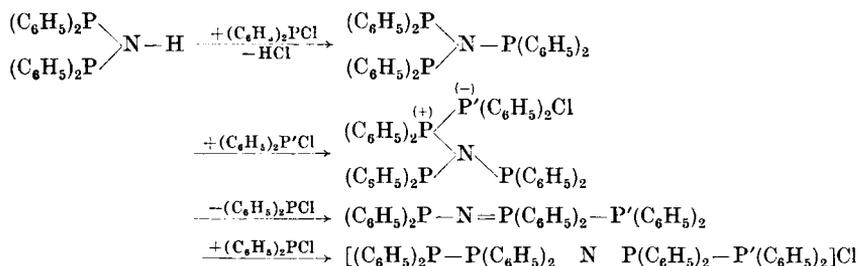
²⁴) E. W. ABEL u. G. WILLEY, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 308; E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE u. G. WILLEY, J. chem. Soc. [London] **1965**, 62.

²⁵) O. J. SCHERER u. M. SCHMIDT, Angew. Chem. **76**, 144 (1964).

phino)-amins, das BURG und SLOTA²⁶⁾ durch Aminolyse von Dimethylphosphorchlorid erhielten. Diese Ergebnisse entsprechen einfachen Substitutionen am Stickstoffatom der Silazane bzw. des Ammoniaks und weisen damit auf die Ausnahmestellung der hier beschriebenen Reaktionen hin. Da bei der Silazanspaltung nach (1), (2) und (3) die Stufe des $(C_6H_5)_2P-NH-P(C_6H_5)_2$ durchlaufen wird²⁷⁾, muß der Aufbau des Phosphazens-Systems **17** erst nach der Bildung von **1** erfolgen. Da bei Aminophosphanen in den meisten Fällen die P-Atome den Angriffspunkt elektrophiler Agenzien darstellen, folgt die Bildung von **4** zwanglos durch Einwirkung von $(C_6H_5)_2PCl$ auf **1** nach (10). Diese Umsetzung erfolgt jedoch relativ langsam, und der Übergang von **4**



in **5** bedingt einen beträchtlichen Strukturwandel. Für die Bildung von **5** könnte man auch eine Reaktion im Sinne von MICHAELIS-ARBUSOW diskutieren; danach entstünde zunächst Tris(diphenylphosphino)-amin aus **1**, das sich unter dem Einfluß von **2** über **17** in **4** umlagert.



Den Befund, daß zwar ein $[(CH_3)_2P]_3N$, nicht jedoch ein $[(C_6H_5)_2P]_3N$ darstellbar ist, kann man auf die geringere LEWIS-Acidität von Dimethylphosphorchlorid gegenüber Diphenylphosphorchlorid zurückführen. Dadurch sollte die Substitution des H-Atoms in $(CH_3)_2P-NH-P(CH_3)_2$ (**19**) vor einer Redoxreaktion begünstigt sein. Aber auch gegen diese Ansicht sind schwerwiegende Einwände vorzubringen. So sind Dialkylphosphorhalogenide leicht zu reduzieren²⁸⁾, wie Austauschreaktionen zwischen Dialkylaminophosphinen und Alkylphosphorhalogeniden zeigen; d. h., daß auch im Falle des Dimethylphosphorchlorids mit Redoxreaktionen gerechnet werden kann. Darüber hinaus sind die P-Atome in **19** sicherlich stark basisch, und der

²⁶⁾ A. B. BURG u. P. J. SLOTA jr., J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

²⁷⁾ Die Stufe $(C_6H_5)_2P-NH-Si(CH_3)_3$, die als erstes Substitutions-Produkt zu erwarten wäre, ließ sich nicht fassen. Folglich reagiert dieses Zwischenprodukt rascher mit $(C_6H_5)_2PCl$ ab als Hexamethyldisilazan, was auf Grund der mit steigender R_2P -Substitution zu erwartenden Basizitätszunahme verständlich ist.

²⁸⁾ H. NÖRN, unveröffentlichte Versuche.

Angriff eines elektrophilen Agens kann deshalb an den P-Atomen erwartet werden. Von dieser Seite her gesehen ist das Problem noch völlig offen. Wahrscheinlich spielt der Energieunterschied zwischen dem Phosphazan- und dem Phosphazensystem eine entscheidende Rolle, wobei elektronegative Substituenten am P-Atom die Bildung eines Phosphazensystems begünstigen sollten. Der Prüfung dieser Überlegung gelten weitere Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff empfindlichen Verbindungen bedingten Feuchtigkeits- und Luftausschluß bei allen Versuchen. Die chemischen Verschiebungen der ^{31}P -kernmagnetischen Resonanzspektren wurden mit einem Varian HA-100 Kernresonanzspektrometer bei 40,5 MHz (gegen 85proz. H_3PO_4 als externer Standard), die ^{11}B -Spektren bei 32,5 MHz (gegen $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externer Standard) gemessen. Die IR-Spektren fertigte ein PERKIN-ELMER-IR-Spektrometer, Modell 21. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Molekulargewichte bestimmten wir kryoskopisch in Benzol.

Tetraphenyldiphosphazan (1): a) 22,1 g (18,8 cm³) Diphenylphosphorchlorid werden in 150 cm³ Toluol gelöst, mit Eis-Kochsalzmischung auf -5° gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 8,1 g (10,4 cm³) Hexamethyldisilazan in 50 cm³ Toluol unter Rühren versetzt. Ein zunächst auftretender weißer Niederschlag löst sich bis auf eine geringe Trübung beim Erwärmen wieder auf. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Nach Abdestillieren von 8,3 g (77%) Trimethylchlorsilan (Sdp. $56-57^\circ$) über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen wird bei Raumtemperatur das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückbleibende, gelbliche Kristallbrei (19,6 g, Schmp. $128-135^\circ$) liefert beim Umkristallisieren aus Benzol feinkristallines Tetraphenyldiphosphazan vom Schmp. $142-146^\circ$; Ausb. 9,8 g (51%).

b) Eine Lösung von 18,8 cm³ (100 mMol) Diphenylphosphorchlorid in 50 cm³ Äther tropft man unter Rühren und Rückflußkochen langsam zu einer Lösung von 11,5 cm³ (55 mMol) Hexamethyldisilazan in 100 cm³ Äther. Dabei entsteht ein grobkumpiger, schmieriger Niederschlag. Die Lösung färbt sich hellgelb. Genügend langes Kochen und Rühren wandelt den Niederschlag in ein feinkristallines Pulver um. 10,8 g Produkt werden von der abgekühlten Suspension abfiltriert. Durch Einengen des gelben Filtrates fallen weitere 4,3 g $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ aus. Die Ausbeute des bei $140-146^\circ$ schmelzenden $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NH}$ beträgt 78%. Umkristallisieren aus Benzol liefert 10,4 g (53,6%) Tetraphenyldiphosphazan vom Schmp. $144,5-146,5^\circ$, $\delta^{31}\text{P} = -42,2$ ppm (in Benzol/Triäthylamin). Die flüchtigen Anteile der Filtrate werden im Vakuum in Fallen kondensiert. Nach Hydrolyse mit konz. Kalilauge und Abtrennen der wäßrigen Phase wird die Ausbeute an Trimethylchlorsilan auf Grund des Chloridgehalts argentometrisch zu 96% bestimmt.

Vorschrift b) führt zu einem reineren Rohprodukt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NP}_2$ (385,4) ber.: C 74,80; H 5,49; N 3,64;
gef.: C 75,39; H 5,44; N 3,57;
Mol.-Gew. gef.: 387.

Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylphosphin (7): 9,17 g (50 mMol) Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid²⁹⁾ werden in 100 cm³ Äther gelöst. Beim Kühlen der Lösung mit Trockeneis/Tri kristallisiert ein Teil davon aus. Unter Rühren tropft man langsam eine

²⁹⁾ U. WANNAGAT u. N. NIEDERPRÜM, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

Lösung von 11,0 g (50 mMol) Diphenylphosphorchlorid in 50 cm³ Äther zu. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird von 2,97 g NaCl abfiltriert. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum vom Filtrat ergibt 16,8 g (97,2%) eines fast farblosen, leicht kristallisierenden Öles von Bis(trimethylsilyl)amino-diphenylphosphin vom Schmp. 48–50°. Die Substanz destilliert im Schwertkolben unzersetzt bei 157°/0,6 Torr, Schmp. 49–50°, $\delta^{31}\text{P}$ —48,7 ppm (in Ätherlösung).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{NPSi}_2$ (345,6) ber.: C 62,56³⁰); H 8,17; N 4,05;
gef.: C 62,02; H 8,14; N 3,99;
Mol.-Gew. gef. 333.

Tetraphenyldiphosphin-*N*-diphenylphosphino-immonium-chlorid (4): 5,2 cm³ (25 mMol) Hexamethylidisilazan werden in 50 cm³ *n*-Pentan gelöst und unter Rühren und Trockeneis/Tri-Kühlung mit einer Lösung von 14,1 cm³ (75 mMol) Diphenylphosphorchlorid in 150 cm³ Pentan umgesetzt. Zwischen –60 und –20° scheiden sich Kristallkrusten an der Gefäßwand ab, die sich beim langsamen Erwärmen lösen, um etwa bei Raumtemperatur rasch einem voluminösen, flockigen Niederschlag Platz zu machen. Nach kurzem Aufkochen werden 13,9 g (92%) 4 vom Schmp. 105–110° abfiltriert. Die Verbindung ist in unpolaren Medien unlöslich und zersetzt sich in polaren Solventien, wie Chloroform oder Acetonitril mit schwach gelber Farbe zu schwerlöslichem Ammoniumchlorid und sehr gut löslichem Bis(tetraphenyldiphosphin)-nitridchlorid. Im Filtrat finden sich argentometrisch 75% der berechneten Menge an Trimethylchlorsilan.

$(\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{NP}_3)\text{Cl}$ (606,0) ber.: N 2,31; Cl 5,85; gef.: N 2,03; Cl 5,80.

Bis(tetraphenyldiphosphin)-nitridchlorid (5): a) In eine Lösung von 9,2 cm³ (48 mMol) Diphenylphosphorchlorid in 80 cm³ Acetonitril tropft man unter Rühren ein Gemisch von 3,32 cm³ (16 mMol) Hexamethylidisilazan und 40 cm³ Acetonitril bei –40 bis –50° ein. Die klare, farblose Mischung scheidet beim Erwärmen auf Raumtemperatur einen weißen Niederschlag von 220 mg (93,5%, ber. Cl 66,3; gef. Cl 64,0) Ammoniumchlorid aus. Vom Filtrat wird nun Acetonitril und Trimethylchlorsilan abkondensiert. Das Kondensat enthält 94,3% des erwarteten Trimethylchlorsilans. Der Filtratrückstand besteht aus 10,3 g unreinem 5, einem farblosen, zähen, im Vakuum schaumig aufblähenden Öl, das mit etwas Äther versetzt langsam erstarrt oder aus einer hochkonzentrierten Acetonitril-Lösung (1 g/cm³) langsam auskristallisiert (Schmp. ab 115° unter Zers.).

b) 4,76 g (13,8 mMol) 7 werden in 25 cm³ Pentan gelöst und mit Eis/Kochsalzmischung auf –10° gekühlt. Nach Zutropfen von 7,85 cm³ (41,3 mMol) Diphenylphosphorchlorid und 25 cm³ Äther unter Rühren setzen sich im Laufe von 3 Tagen 5,83 g (53,7%, Schmp. ab 115° Zers.) 5 als pulveriger, farbloser Niederschlag ab. Stehenlassen des Filtrats liefert im Verlaufe einiger Wochen weitere 3,3 g hellgelb gefärbtes 5, so daß die Gesamtausbeute 9,13 g (84,0%) beträgt. Produkte, die sich bei noch längerem Stehen aus der Lösung absetzen, sind gelb bis hellbraun gefärbt und für eine weitere Verwendung zu unrein. Die Filtrate enthalten 89,2% Trimethylchlorsilan.

Nach Verfahren a) wird 5 schnell und in quantitativer Ausbeute erhalten. Jedoch muß man die Substanz wegen ihrer geringen Kristallisationsneigung in Lösung weiterverwenden. Die Vorschrift b) liefert in langsamerer Reaktion analysenreines 5. Die nach beiden Vor-

³⁰) Zur C/H-Analyse wurde zur Verhinderung einer möglichen Siliciumcarbidbildung mit WO₃-Zuschlag verbrannt.

schriften hergestellten Substanzen zeigen in Acetonitril-Lösung identische IR- und ^{31}P -KMR-Spektren.

$(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{NP}_4)\text{Cl}$ (790,2) ber.: C 72,96; H 5,10; N 1,77; P 15,68; Cl 4,49;
gef.: C 73,15; H 5,51; N 1,78; P 15,35; Cl 4,43.

Tetraphenylborat: Zufügen einer Lösung von 3,42 g (10 mMol) Natriumtetraphenylborat in 25 cm³ Acetonitril zu einer Lösung von 7,90 g (10 mMol) **5** in 25 cm³ Acetonitril resultiert in einer sofortigen Fällung eines äußerst feinteiligen Niederschlages von NaCl, den eine G3-Fritte nicht zurückhält. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte des Volumens werden 560 mg NaCl (96%, ber. Cl 60,6; gef. Cl 59,1) abzentrifugiert. Verjagen des Lösungsmittels von der Lösung führt zu einem zähfesten Produkt. Seine IR-spektroskopische Untersuchung in Acetonitrillösung ist mit dem eines $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}_2\text{N}] \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ verträglich, da die Banden des Kations und Anions beobachtet werden. Das ^{11}B -KMR-Spektrum weist ein einziges Signal bei $\delta + 6,6$ ppm auf. Natriumtetraphenylborat zeigt in Acetonitril eine chemische Verschiebung von + 6,3 ppm.

Tetraphenyldiphosphinsulfid-(diphenylthiophosphoryl)-imid (**18**): Eine Lösung von 20 mMol **5** in 47 ml Acetonitril wird mit einer Lösung von 2,82 g Schwefel in 300 cm³ Benzol versetzt und 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Aufnehmen des zurückbleibenden orangefarbenen, zähen Öls in Acetonitril bleiben 764 mg Schwefel ungelöst. Demnach hat sich Schwefel mit **5** im Mol-Verhältnis 1:3,2 umgesetzt. Verjagen von Acetonitril vom Filtrat und Digerieren mit Äther liefert 5,85 g **18** (46,2%, Schmp. 145–160°) als weißes Pulver und eine dunkelgelbe Lösung. Vorsichtiges Einengen des Filtrates und Fällung mit Petroläther erhöht die Ausbeute an **18** nur unwesentlich. Zweimaliges Umkristallisieren aus Acetonitril ergibt 2,91 g reines **18** (23%, Schmp. 166–168°) in farblosen Nadelchen. Aus dem vom Solvens befreiten Äther-Filtrat destillieren bei 130–145°/1 Torr 4,67 g (92,4%) Diphenylthiophosphorylchlorid (ber. Cl 14,02, S 12,69; Mol-Gew. 252,7; Gef. Cl 13,5, S 11,42; Mol-Gew. 247, $\delta^{31}\text{P}$ – 79,8 ppm).

$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{NP}_3\text{S}_2$ (633,7) ber.: C 68,23; H 4,77; N 2,21; P 14,66; S 10,12;
gef.: C 68,40; H 4,61; N 2,36; P 13,90; S 9,88;
Mol-Gew. gef. 622.

Tetraphenyldiphosphin-N-diphenylphosphino-imid (**17**): a) 5,21 g (13,5 mMol) Tetraphenyldiphosphazan und 1,72 cm³ (12,5 mMol) Triäthylamin werden in 50 cm³ Benzol gelöst. In diese Lösung tropft man eine Mischung von 2,58 cm³ (13,5 mMol) Diphenylphosphorchlorid, 1,72 cm³ (21,5 mMol) Triäthylamin und 25 cm³ Benzol bei Raumtemperatur unter Rühren zu. Die ersten Tropfen verursachen eine grünliche Färbung und Trübung der Lösung. Nach beendetem Zutropfen werden von der stark gelben Reaktionsmischung 1,79 g Triäthylammoniumchlorid (96,3%, Schmp. 248–252°, ber. N 10,18, Cl 25,8; gef. N 9,86, Cl 24,9) abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf 50 cm³ eingengt. Dabei bilden sich langsam schwachgelbgefärbte tafelförmige Kristalle von **17**, deren Menge durch stärkeres Einengen und Zusatz von Äther auf 5,94 g (77%, Schmp. 115–125°) vermehrt werden konnte. Umkristallisieren aus Cyclohexan (etwa 15 cm³ pro g) ergibt 4,64 g **17** (60,2%, Schmp. 124–127°). Die Substanz ist im gelösten und geschmolzenen Zustand gelb gefärbt. Die Kristalle selbst sind fast farblos.

b) Zu einer Suspension von 5,29 g (8,74 mMol) **4** in 50 cm³ Benzol pipettiert man 2,75 cm³ (20 mMol) Triäthylamin und rührt bei Raumtemperatur kurze Zeit. Nach Abfiltrieren von 1,275 g Triäthylammoniumchlorid (Schmp. 250–253°) kristallisieren aus der gelben, stark eingengten Lösung 3,46 g **17** (73%, Schmp. 110–127°) aus. Umkristallisieren aus Cyclohexan ergibt 2,46 g (49,4%) **17** vom Schmp. 124–127°.

$C_{36}H_{30}NP_3$ (596,6) ber.: C 75,92; H 5,31; N 2,46;
gef.: C 76,02; H 5,50; N 2,46;
Mol-Gew. gef. 560.

Pyrolyse von **5**: **5** wird in ein Kölbchen gefüllt, das zur Kurzwegdestillation mit zwei oder drei kleinen Ausfrieraschen verbunden ist. Bei langsamem Erhitzen im Hochvakuum zersetzt sich die Substanz bei 100–200° Ölbadtemperatur unter Abgabe von Diphenylphosphorchlorid. Aus dem Rückstand läßt sich mit Benzol $(C_6H_5)_2P-P(C_6H_5)_2=N-P(C_6H_5)_2$, Schmp. 110–115°, isolieren. Wird die Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 260° durchgeführt, so erhält man neben Diphenylphosphorchlorid (90% d. Th., ber. Cl 16,07, gef. Cl 15,6 und durch IR-Spektrum identifiziert; bei 145–200°/10⁻³ Torr abgespalten) bei 250–260° (Metallbadtemperatur) und 10⁻³ Torr Tetraphenyldiphosphin (100%, Sdp.³¹) 258–260°/1 Torr), das sich beim Umkristallisieren aus Benzol unter Sauerstoffeinfluß in Tetraphenyldiphosphinmonoxid (45% d. Th., Schmp. 153–157°, Lit.³²), Schmp. 155–158°) umwandelt. Der schwarze Rückstand (90%) enthält polymere Diphenylphosphornitride.

Pyrolyse von **17**: 3,38 g (5,95 mMol) **17** werden in Ölpumpenvakuum langsam unter Steigerung der Temperatur bis 250° zersetzt. Dabei destillieren 1,83 g (83%) Tetraphenyldiphosphin ab. 1,48 g braunes Harz bleiben im Rückstand. Zweistündiges Kochen des Tetraphenyldiphosphins mit 398 mg Schwefel in 40 ml Benzol und Umkristallisieren des Produkts aus Cyclohexan/Benzol (100:6) gibt 0,93 g (44%) Tetraphenyldiphosphindisulfid, Schmp. 156–158° (Mol-Gew. ber. 434,4, gef. 425; ber. S 14,77, gef. S. 14,66). Den in der Literatur angegebenen Schmp. von 168,5° erreichten wir auch nach Umkristallisieren aus Alkohol nicht³¹); hingegen stimmt das IR-Spektrum des Produkts völlig mit dem von KUCHEN und BUCHWALD angegebenen überein, desgleichen das ³¹P-Kernresonanzspektrum ($\delta_{\text{gef.}} = -37,4$ ppm, $\delta_{\text{Lit.}} = -37,9$ ppm¹³).

Säulenchromatographie der benzolischen Lösung des harzigen Rückstandes an Aluminiumoxid (WOELM, Aktivitätsstufe I, neutral) liefert eine rasch wandernde Zone (durch UV-Bestrahlung sichtbar gemacht), die 108 mg (9,1%) trimeres Diphenylphosphazen $[(C_6H_5)_2PN]_3$ vom Schmp. 226–228°, Misch-Schmp. 226–228° (aus Benzol/Cyclohexan 1:4) liefert (Lit. Schmp. 226–228°³³). Das IR-Spektrum des Phosphazens ist mit dem eines authentischen Präparates identisch.

Neben dem trimeren Diphenylphosphazen werden aus der Säule noch zwei weitere Fraktionen eluiert, ein hellgelbes und ein stark gelb gefärbtes Öl, die beide nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Gedankt sei auch der Stauffer Chem. Co., insbesondere Herrn Dr. J. MORLEY, für eine großzügige Spende von Diphenylphosphorchlorid. Für weitere Chemikalienspenden sind wir den Firmen Badische Anilin- und Soda-fabriken AG sowie Th. Goldschmidt AG zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Für die Messung der Kernresonanzspektren danken wir Herrn Doz. Dr. E. FLUCK und Herrn Dipl.-Chem. H. VAHRENKAMP.

³¹) W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Chem. Ber. **91**, 2671 (1958).

³²) J. MCKECHNIK, D. S. PAYNE u. W. SIM, J. chem. Soc. [London] **1965**, 3500.

³³) J. BILBO, Z. Naturforsch. **15b**, 330 (1960).

München, Universität, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1966.