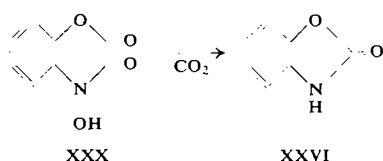


sich so aus 2,4-Dihydroxy-1,4-benzoxazin-3-on (XXV) und - unter Abspaltung von CO_2 - auch aus 4-Hydroxy-1,4-benzoxazin-2,3-dion (XXX).



Die Isolierung der im Schema 9 wiedergegebenen Substanzen zeigt, wie leicht man bei der Gewinnung neuer Verbindungen aus Pflanzen Fehler machen kann: Als wir Roggenpflanzen untersuchten, um den Grund für die unterschiedliche Beständigkeit verschiedener Roggenarten gegenüber *Fusarium nivale* zu finden, isolierten

wir Benzoxazolinon (XXVI) [64]. Sein 6-Methoxy-Derivat (XXIX) entdeckten wir in Mais und Weizen [65]. Wir glaubten zunächst, daß diese Verbindungen als solche in den Pflanzen enthalten seien, da sie keine O-Glucoside bilden können. Später wurden wir auf die im Schema 9 beschriebenen Umsetzungen aufmerksam und konnten die Vorstufen beider Verbindungen gewinnen. So mag sich noch manche Verbindung, die als Pflanzeninhaltsstoff beschrieben ist, als Kunstprodukt erweisen, das sich beim Zerkleinern der Pflanze oder sogar erst auf einer späteren Stufe des Isolierungsprozesses bildet.

Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg
Eingegangen am 27. Dezember 1961 [A 189]

[64] A. I. Virtanen u. P. K. Hietala, Acta chem. scand. 9, 1543 (1955).

[65] A. I. Virtanen, P. K. Hietala u. Ö. Wahlroos, Suomen Kemistilehti B 29, 143, 171 (1956).

Der Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphornitrilchloriden

VON PROF. DR. MARGOT BECKE-GOEHRING UND DR. EKKEHARD FLUCK
ANORGANISCH-CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

PCl_5 reagiert unter geeigneten Bedingungen mit NH_4Cl rasch und quantitativ zu $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3] [\text{PCl}_6]$, das sich mit weiterem PCl_5 und NH_4Cl zu $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{PCl}_3] [\text{PCl}_6]$ umsetzt. Aus dem Kation des letztgenannten Stoffes entsteht mit NH_4^+ unter Ringschluß $[\text{NPCl}_2]_3$; daneben werden längere Ketten aufgebaut, die mit NH_4^+ entweder $[\text{NPCl}_2]_4$ oder z. B. auch $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-[\text{PCl}_2=\text{N}]_n-\text{PCl}_2=\text{NH}$ liefern können. Aus den salzartigen Zwischenstoffen der Phosphornitrilchlorid-Synthese lassen sich mit SO_2 die Sauerstoff enthaltenden Produkte $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ erhalten; die Schwefelanaloga können ebenfalls leicht gewonnen werden. Zur Aufklärung der Konstitution der Verbindungen erweist sich die kernmagnetische Resonanzspektroskopie als geeignet.

Einleitung

1834 entdeckte J. v. Liebig [1], daß bei der Umsetzung von PCl_5 mit Ammoniak chlorhaltige Phosphor-Stickstoff-Verbindungen entstehen. Ihre Zusammensetzung war zunächst noch ungewiß. Später [2] konnte gezeigt werden, daß es sich bei den Reaktionsprodukten um Substanzen der Zusammensetzung $[\text{NPCl}_2]_n$ handelt. Dabei wurde zunächst festgestellt, daß ein trimeres Phosphornitrilchlorid $[\text{NPCl}_2]_3$ existiert. Stokes [3] bewies, daß auch höhere Polymerisationsgrade, $n > 3$, vorkommen. In der Folgezeit sind mehrere Verfahren [3, 4] zur Herstellung von Phosphornitrilchloriden ausgearbeitet worden, die sämtlich auf der Umsetzung zwischen

PCl_5 und NH_4Cl (als NH_3 -Donator) beruhen. Aber der Weg, auf dem diese Stoffklasse entsteht, blieb unbekannt.

Phosphorpentachlorid

Phosphorpentachlorid existiert in der Gasphase in Form von PCl_5 -Molekülen, die durch eine trigonale Bipyramide mit den fünf Cl-Atomen an den Ecken beschrieben werden können [5]. Im festen Zustand liegen dagegen Ionen $[\text{PCl}_4]^+$ und $[\text{PCl}_6]^-$ vor [6]. Auch in Lösungen können, wenn die Polarität des Lösungsmittels groß ist, offenbar Ionen vorhanden sein [7]. Es ist danach anzunehmen, daß PCl_5 zu Reaktionen mit ionischem Mechanismus befähigt ist. Besonders in Lösungsmitteln mit großer Dielektrizitätskonstante sollten solche Reaktionen hervortreten können.

[5] Vgl. z. B. J. R. Van Wazer: Phosphorus and its Compounds, Interscience Publ., New York 1958, Bd. I, S. 236ff.

[6] D. Clark, H. M. Powell u. A. F. Wells, J. chem. Soc. (London) 1942, 642.

[7] Vgl. D. S. Payne, J. chem. Soc. (London) 1953, 1052; V. Gutmann, Mh. Chem. 83, 583 (1952); J. H. Simons u. H. Jessop, J. Amer. chem. Soc. 53, 1263 (1931).

[1] J. v. Liebig, Ann. Chem. u. Pharmaz. 11, 139 (1834).

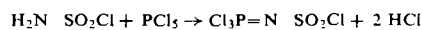
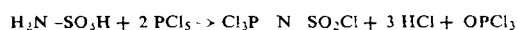
[2] C. Gerhardt, Ann. Chimie Physique [3] 18, 188 (1846); C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 22, 858 (1846); M. Laurent, ibid. 31, 356 (1850); J. H. Gladstone u. J. D. Holmes, J. chem. Soc. (London) 17, 225 (1864); Ann. Chimie Physique [4] 3, 465 (1864); Bull. Soc. chim. France [2] 3, 113 (1865); H. Wichelhaus, Ber. deutsch. chem. Ges. 3, 163 (1870).

[3] H. N. Stokes, Amer. Chem. J. 17, 275 (1895); 19, 782 (1897).

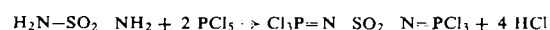
[4] R. Schenck u. G. Römer, Ber. deutsch. chem. Ges. 57 B, 1343 (1917); R. Steinmann, F. B. Schirmer u. L. F. Audrieth, J. Amer. chem. Soc. 64, 2377 (1942).

Die Reaktion zwischen PCl_5 und Säureamiden

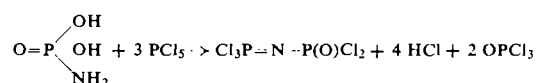
Schon längere Zeit ist bekannt, daß sich Phosphorpentachlorid mit Säureamiden in der Weise umsetzt, daß zwei Wasserstoff-Atome des Amids durch die PCl_3 -Gruppe ersetzt werden. So entsteht z. B. aus Amidoschwefelsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, glatt $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2\text{Cl}$ [8a], und das gleiche Produkt findet man auch, wenn Amidoschwefelsäurechlorid als Ausgangsstoff verwendet wird [8b].



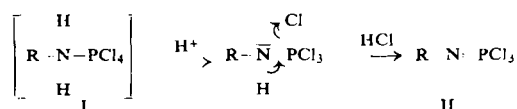
Aus Sulfurylamid erhält man [9] analog $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{N}=\text{PCl}_3$:



und von Monoamidophosphorsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{PO}(\text{OH})_2$, ausgehend, bildet sich $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ [10]:



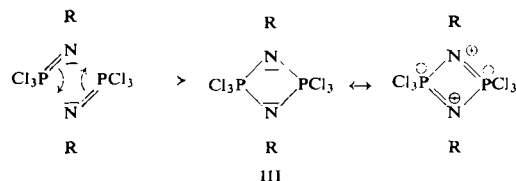
Daß auch Amide organischer Säuren analog reagieren, sei hier nur erwähnt; so liefert z. B. Harnstoff $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{CO}-\text{N}=\text{PCl}_3$ [11]. Wir glauben, daß diese „Kirsanov-Reaktion“ in der Weise abläuft, daß $[\text{PCl}_4]^+$ als elektrophiles Reagens mit dem Amid unter Bildung des Adduktes I reagiert, das sich unter Deprotonierung und Abspaltung von HCl zum Reaktionsprodukt II stabilisiert. Wichtig scheint dabei zu sein, daß der Rest R hinreichend elektronegativer ist [10].



Schema A

Die Reaktion zwischen PCl_5 und Aminen

Phosphorpentachlorid vermag mit primären Aminen in analoger Weise zu reagieren wie mit Säureamiden. Monomere Verbindungen vom Typ $\text{R}-\text{N}=\text{PCl}_3$ erhält man allerdings nur, wenn es sich bei dem Amin $\text{R}-\text{NH}_2$ um



III

[8] (a) F. Ephraim u. M. Gurewitsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 138 (1910); A. V. Kirsanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1950, 426. (b) Th. Mann, Dissertation, Heidelberg 1960.

[9] A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 22, 1346 (1952); C. A. 1956, 1242.

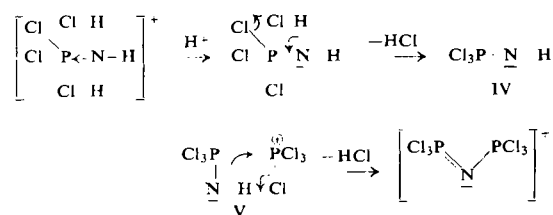
[10] M. Becke-Goehring, Th. Mann u. H. D. Euler, Chem. Ber. 94, 193 (1961).

[11] A. V. Kirsanov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1954, 646.

eine schwache Base handelt [12]; mit stärkeren Basen (in Wasser $K_B > 10^{-10}$) entstehen dimere Produkte vom Typ III mit Phosphor der Koordinationszahl 5 [13].

Die Reaktion zwischen PCl_5 und Ammoniak

Wenn NH_3 sich mit Phosphorpentachlorid analog umsetzt wie seine Derivate, so sollte man folgenden Mechanismus erwarten: $[\text{PCl}_4]^+$ und NH_3 sollten im Sinne der Kirsanov-Reaktion zu dem Zwischenprodukt IV reagieren, das nun seinerseits monomer nicht beständig ist. Wenn $[\text{PCl}_4]^+$ im Überschuß vorhanden ist, sollte IV entweder unter Polymerisation und HCl -Abspaltung zu $[\text{NPCl}_2]_n$ reagieren können oder aber sich mit weiterem $[\text{PCl}_4]^+$ zu dem Kation V umsetzen. Dieses Kation sollte mit dem aus dem Phosphorpentachlorid vorhandenen $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion das Salz VI bilden.

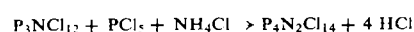


$[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3] [\text{PCl}_6]^-$
VI, Fp 310–315 °C (Zers.)

Schema B

Diese Reaktionen verlaufen tatsächlich. Wir studierten die Umsetzung zwischen überschüssigem PCl_5 und NH_4Cl , das als Donator für NH_3 diente. Es zeigte sich [14], daß sich diese Stoffe schon bei 45–60 °C im Sinne des Schemas B umsetzen, wenn man ein polares Lösungsmittel wie Nitrobenzol als Reaktionsmedium verwendet. $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ (VI) entsteht in 80–90 % Ausbeute. Es ist gut kristallisiert und schmilzt bei 310–315 °C unter Zersetzung. VI kann auch in guter Ausbeute aus NCl_3 und PCl_3 erhalten werden [16].

Es war zu erwarten, daß das Zwischenprodukt IV nicht nur mit $[\text{PCl}_4]^+$ reagierte. Es sollte sich vielmehr mit jeder analogen Lewis-Säure unter Anlagerung und HCl -Abspaltung umsetzen können. Das Kation V ist dem $[\text{PCl}_4]^+$ insofern analog gebaut, als in beiden Kationen ein P-Atom vorhanden ist, das eine positive formale Ladung trägt. Dementsprechend war vor allem mit diesem $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ eine weitere Reaktion zu erwarten. Tatsächlich reagiert das Salz VI in Tetrachloräthan bei etwa 150 °C mit weiterem PCl_5 und NH_4Cl (Molverhältnis 1:1), und dabei entsteht in guter Ausbeute kristallisiertes $\text{P}_4\text{N}_2\text{Cl}_{14}$ vom Fp 161 °C [15].



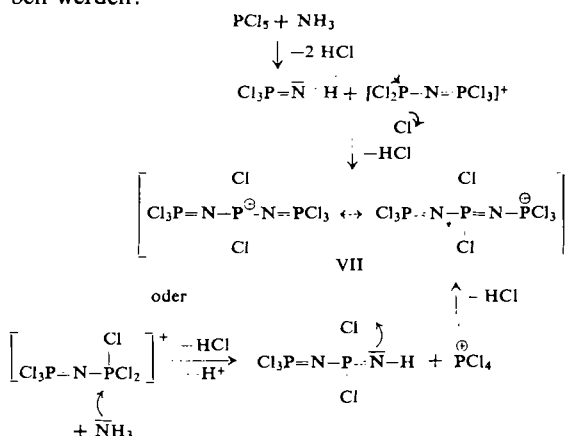
[12] I. N. Zhmurova u. A. V. Kirsanov, J. angew. Chem. (russ.) 30, 3044 (1960); C. A. 55, 17551 (1961).

[13] A. C. Chapman, W. S. Holmes, N. L. Paddock u. H. T. Searle, J. chem. Soc. (London) 1961, 1825; P. A. Fowell u. C. T. Mortimer, Chem. and Ind. 1960, 444.

[14] M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Chem. Ber. 94, 1591 (1961).

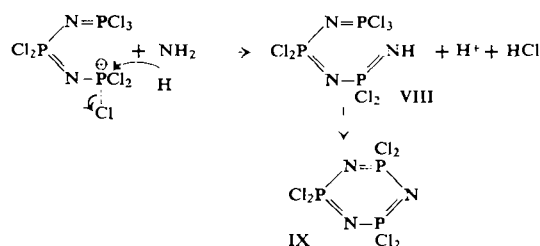
[15] Vgl. M. Becke-Goehring, E. Fluck u. W. Lehr, Z. Naturforsch. im Druck.

Die Umsetzung kann durch das Schema C wiedergegeben werden:



Schema C

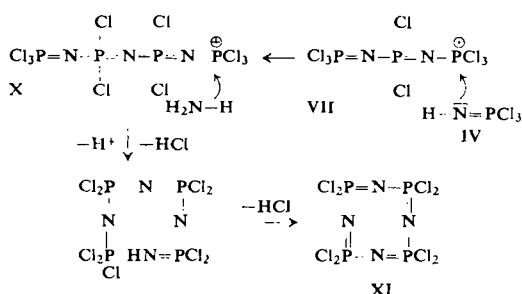
Von VII aus gelangt man durch Zusatz von überschüssigem NH_4Cl in Tetrachloräthan bei 150°C über die Zwischenstufe VIII leicht zu trimerem Phosphornitrilchlorid (IX, Schema D):



Schema D

Die Ausbeute an IX beträgt, bezogen auf das Kation von VII, etwa 80 % [16].

Die Kettenaufbaureaktion, die in den Schemata B und C beschrieben wurde, bleibt nicht bei VII stehen. Neben VII werden vielmehr auch Kationen mit mehr als einer $-\text{N}=\text{PCl}_2$ -Gruppe aufgebaut. So kann z. B. aus VII mit dem Zwischenstoff IV das Kation X entstehen. Dieses kann nach Schema E mit NH_3 (aus NH_4Cl) tetrameres Phosphornitrilchlorid (XI) liefern.

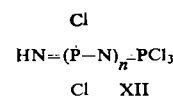


Schema E

Andererseits vermag das Kation X offenbar mit weiterem $\text{HN}-\text{PCl}_3$ (IV) längere Ketten aufzubauen. Letzten Endes entstehen so Kationen der Zusammensetzung $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-(\text{PCl}_2=\text{N})_n\text{PCl}_3]^+$. Diese Kationen können sämtlich wieder mit NH_3 reagieren. Bei größeren Werten von n tritt kein Ringschluß mehr ein. Es entstehen dann vielmehr Phosphornitrilchloride mit NPCl_2 -Mittelgruppen und $\text{HN}=\text{PCl}_2$ bzw. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}$ als Endgruppen. Solche Phosphornitrilchloride sind nicht kristallisiert. In

[16] Unveröffentlichte Versuche von W. Lehr.

einer früheren Untersuchung [17] ließ sich aus dem öligem Anteil der Reaktionsprodukte zwischen PCl_5 und NH_4Cl eine Fraktion mit $n \sim 10$ und der Formel XII isolieren.



Konstitution der bei der Umsetzung zwischen PCl_5 und NH_3 auftretenden Produkte

1) $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$

Wie oben gezeigt worden ist, gelingt es, als erstes Reaktionsprodukt der Umsetzung zwischen PCl_5 und NH_3 das Salz $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]^-$ (VI) zu isolieren. Die Konstitution dieses Stoffes wurde in folgender Weise bewiesen:

Die kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichtes in Nitrobenzol ergibt den Wert 289 [14]. Dies legt den Schluß nahe, daß die Substanz $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ in diesem Lösungsmittel in zwei Teile dissoziiert. Löst man VI in Nitromethan und mißt die elektrische Leitfähigkeit, so sieht man, daß VI in zwei einwertige Ionen dissoziiert [14]. Diese Ergebnisse sind mit Formel VI gut in Einklang zu bringen.

Die Struktur von VI wird durch sein kernmagnetisches Resonanzspektrum bestätigt [18]. Das Spektrum (Abb. 1)

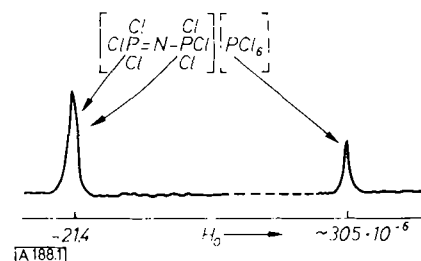
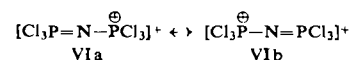
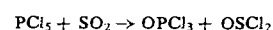


Abb. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$

zeigt zwei isolierte Singulett mit den chemischen Verschiebungen $a = -21,4 \cdot 10^{-6}$ und $b = 305 \cdot 10^{-6}$. Das Singulett a rührt von den im Kation vorhandenen P-Atomen her, die chemisch äquivalent sind. Das Resonanzmaximum b wird von dem stark abgeschirmten P-Atom des Anions hervorgerufen. Das Spektrum macht deutlich, daß das Kation resonanzstabilisiert ist, und daß es durch die Formeln VIa und VIb zu beschreiben ist.



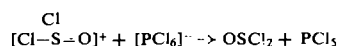
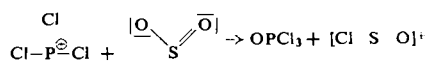
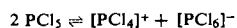
Einen weiteren Hinweis auf die Konstitution des Salzes VI gibt die Reaktion mit Schwefeldioxyd. Bekanntlich setzt sich SO_2 mit PCl_5 glatt um:



Diese Reaktion geht vermutlich so vor sich, daß zunächst ein nucleophiler Angriff von SO_2 am $[\text{PCl}_4]^+$ erfolgt. Die gesamte Umsetzung kann durch Schema F beschrieben werden.

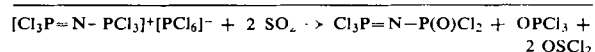
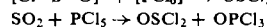
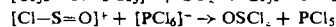
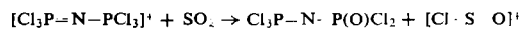
[17] M. Becke-Goehring u. G. Koch, Chem. Ber. 92, 1188 (1959).

[18] E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

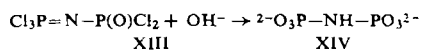


Schema F

Bei dem Salz VI handelt es sich nun um ein Derivat von PCl_5 , das das gleiche Anion besitzt wie Phosphorpentachlorid, aber ein anderes Kation. Das Salz VI sollte durchaus analog wie Phosphorpentachlorid mit SO_2 reagieren können:



Diese Umsetzung wurde nun tatsächlich quantitativ beobachtet [14]. Die Verbindung XIII, die aus dem Kation von VI entsteht, ist identisch mit einer schon früher aus den Amidinen der Phosphorsäure und PCl_5 erhaltenen Substanz [10]. Sie ist ferner identisch mit dem Hauptreaktionsprodukt der Umsetzung zwischen PCl_5 und Hydroxylammoniumsalzen [19] sowie einem der Reaktionsprodukte der Umsetzung zwischen PCl_3 und N_2O_4 [20]. Bei der Hydrolyse von XIII entsteht glatt Imidodiphosphat XIV:



Diese Reaktion zeigt, daß in der Verbindung eine P-N-P-Gruppierung vorhanden ist.

Die Struktur der Verbindung XIII ergibt sich auch aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum der Substanz. Wie man aus Abb. 2 sieht, werden zwei Dubletts [21] beobachtet. Diese Resonanzmaxima rühren

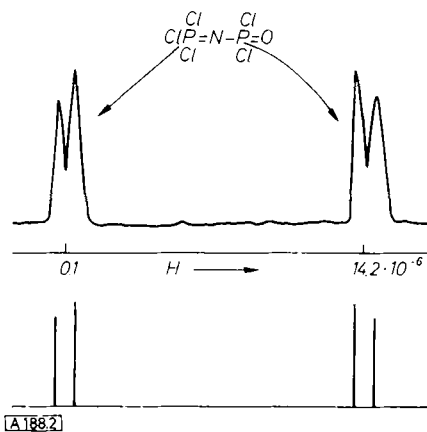
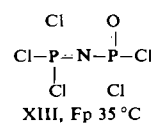


Abb. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ und theoretisches Spektrum für ein Molekül vom Typ AB mit dem Verhältnis $J/\nu_0\delta = 0,07$

von zwei chemisch verschiedenartig gebundenen P-Atomen in XIII her. Die beiden P-Atome, die über N miteinander verbunden sind, haben gekoppelte Spins.



[19] E. J. Kahler, AP. 2925 320 (1960).

[20] Vgl. M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck u. W. Goetze, Chem. Ber. 94, 1383 (1961).

[21] E. Fluck, Chem. Ber. 94, 1388 (1961).

2) $\text{P}_4\text{N}_2\text{Cl}_{14}$

Die Struktur des Salzes VII läßt sich in gleicher Weise bestimmen, wie dies für VI geschehen ist. Das scheinbare Molekulargewicht der Verbindung, wie es sich durch eine kryoskopische Bestimmung mit Nitrobenzol als Lösungsmittel ergab, ist 330 [15]. In Nitromethan wurde wieder eine elektrolytische Leitfähigkeit beobachtet, die Dissoziation in zwei einwertige Ionen anzeigte [16]. Schon diese Beobachtungen machen eine salzartige Struktur, wie sie durch Formel VII wiedergegeben wird, wahrscheinlich.

Das kernmagnetische Resonanzspektrum von VII [15] bestätigt dieses Ergebnis (Abb. 3). Bande a, die zu einem Dublett aufgespalten ist, rührt von den endständigen

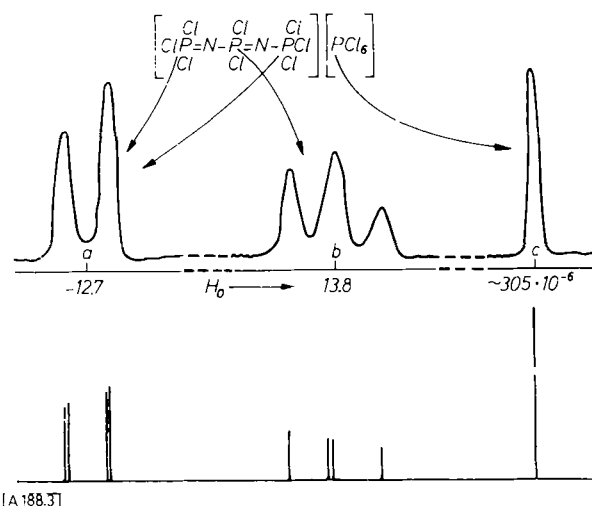
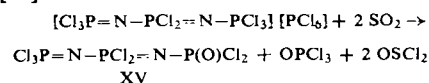


Abb. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{P}_4\text{N}_2\text{Cl}_{14}$ und theoretisches AB_2 -Spektrum für $J/\nu_0\delta = 0,106$.

P-Atomen des Kations her. Bande b ist zu einem Triplet aufgespalten und wird von dem mittelständigen P-Atom des Kations hervorgerufen. Das Singulett bei etwa $305 \cdot 10^{-6}$ ist wieder dem Anion $[\text{PCl}_6]^-$ zuzuschreiben [18]. Bei der Umsetzung von VII mit SO_2 findet folgende Reaktion statt [16]:



Die Strukturformel XV für das Reaktionsprodukt ergibt sich wieder aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum (Abb. 4). Die Zuordnung der einzelnen Re-

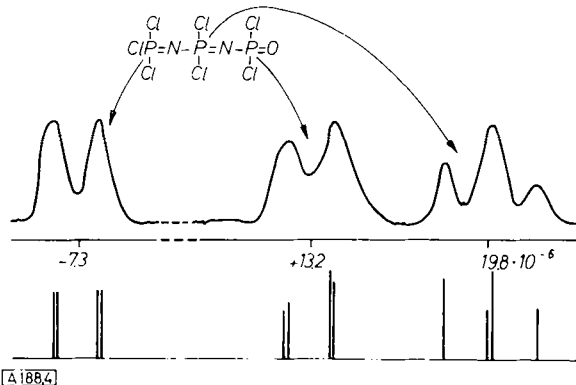
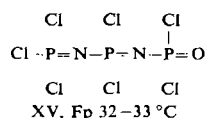


Abb. 4. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Verbindung $\text{P}_3\text{N}_2\text{Cl}_9\text{O}$ und theoretisches Spektrum vom Typ ABX (zur Berechnung s. [18])

sonanzbanden zu den verschiedenen P-Atomen von XV ist aus Abb. 4 zu ersehen.



Die Schwefelanaloga zu XIII und XV können gewonnen werden, indem man VI bzw. VII mit H_2S umgesetzt.

3) $[\text{NPCl}_2]_3$

Trimeres Phosphornitrilchlorid ist seit langem bekannt. Es stellt ein sechsgliedriges Ringsystem mit der Formel IX dar. Nach den Kristallstrukturuntersuchungen von *Wilson* und *Carroll* [22] liegen im festen Zustand diskrete Moleküle vor. Der Ring ist nicht genau eben, aber die Abweichungen sind so geringfügig, daß sie auf Kristallfelder zurückgeführt werden können. Im Gaszustand wird in Übereinstimmung mit Elektronenbeugungsversuchen [23] der Ring als eben angenommen. Die Cl-Atome liegen senkrecht zur Ringebene. Interessant ist, daß sämtliche P-N-Abstände gleich groß sind (1,57 bis 1,61 Å). Die Winkel am Phosphor (gegenüber N) und am Stickstoff weichen nur wenig von 120° ab. Die Winkel Cl-P-Cl, die zu $101,77^\circ$ und $102,05^\circ$ bestimmt wurden, sind dagegen von dem erwarteten Tetraederwinkel recht verschieden. Die Ergebnisse zeigen, daß das Ringsystem durch Mesomerie stabilisiert ist. Dabei spielen sehr wahrscheinlich $p\pi$ - $d\pi$ -Bindungen eine Rolle [24]. An welche Art von Delokalisierung man zu denken hat, ist noch offen [25].

4) $[\text{NPCl}_2]_4$

Tetrameres Phosphornitrilchlorid ist offenbar nicht eben gebaut [26]. Auch in dieser Substanz sind die P-N-Abstände gleich groß und zudem kürzer, als es für eine P-N-Einfachbindung zu erwarten wäre. Wieder ist eine Delokalisierung der π -Elektronen anzunehmen – entweder in der Art einer Delokalisierung über den ganzen Ring oder im Sinne einer Dreizentren- π -Bindung, die sich jeweils über ein N-Atom und zwei benachbarte P-Atome erstreckt. Nach Messung der Bildungswärmen [27] ist die P-N-Bindung im tetrameren Phosphornitrilchlorid vielleicht noch etwas fester als im Trimeren.

5. Kettenförmig gebaute Phosphornitrilchloride

Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen an einem öligen Phosphornitrilchlorid konnten Formel XII wahr-

[22] A. Wilson u. D. F. Carroll, J. chem. Soc. (London) 1960, 2548.

[23] L. O. Brockway u. W. M. Bright, J. Amer. chem. Soc. 65, 1551 (1943).

[24] Vgl. z. B. L. E. Sutton, Chemische Bindung u. Molekülstruktur, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961, S. 78 ff.

[25] Vgl. hierzu z. B. D. P. Craig, Chem. Soc. (London) Spec. Publ. No. 12, 343 (1958); J. chem. Soc. (London) 1959, 997; D. P. Craig u. N. L. Paddock, Nature (London) 181, 1052 (1958); M. J. S. Dewar, E. A. C. Lucken u. M. A. Whitehead, J. chem. Soc. (London) 1960, 2423.

[26] J. A. Ketelaar u. T. A. de Vries, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 58, 1081 (1939); vgl. auch G. J. Bullen, J. chem. Soc. (London) 1960, 425.

[27] S. B. Hartley, N. L. Paddock u. H. T. Searle, J. chem. Soc. (London) 1961, 430.

scheinlich machen [17]. Es wurde bisher allerdings nur eine mittlere Fraktion des insgesamt nach dem Verfahren von *Schenck* und *Römer* [4] anfallenden öligen Anteils untersucht.

Synthese und Abbau ringförmiger Phosphornitrilchloride

Da die Reaktion zwischen PCl_5 und NH_4Cl stufenweise über gut definierte Zwischenprodukte zu den Phosphornitrilchloriden als Endprodukten verläuft, kann man sie in verschiedene Richtungen lenken. Verwendet man viel PCl_5 , so entstehen vor allem die Salze mit Kationen, die P-N-P-Ketten enthalten, und mit $[\text{PCl}_6]^-$ als Anion. Mit überschüssigem PCl_5 und bei tiefen Temperaturen bildet sich vor allem $[\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}-\text{PCl}_3] [\text{PCl}_6]$. Mit mehr NH_4Cl entsteht das längerkettige Kation $[\text{Cl}_3\text{P}-\text{N}-\text{PCl}_2-\text{N}-\text{PCl}_3]^+$. Aus diesem wird mit weiterem NH_4Cl trimeres Phosphornitrilchlorid gebildet. Mit weiterem $[\text{PCl}_4]^+$ und NH_3 vermögen aber aus diesem Kation auch längere Ketten und das tetramere Phosphornitrilchlorid zu entstehen. Die Kettenaufbaureaktion und die Ringschlußreaktion verlaufen offenbar mit größenordnungsmäßig vergleichbarer Geschwindigkeit.

Die stabilen Ringglieder $[\text{NPCl}_2]_3$ und $[\text{NPCl}_2]_4$ können ineinander und in anders gebaute Phosphornitrilchloride übergeführt werden. O. Schmitz-Dumont [28] hat gezeigt, daß beim Erhitzen auf etwa 600°C sich unter Depolymerisation und Polymerisation ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Phosphornitrilchloriden einstellt. Schon bei etwa 300°C aber wird das trimere Ringsystem $[\text{NPCl}_2]_3$ geöffnet, und es tritt Polymerisation unter Bildung längerer Ketten ein [29].

Anders verläuft die Ringöffnungsreaktion, wenn man PCl_5 zusetzt. Schon bei Temperaturen von $200-220^\circ\text{C}$ [30] findet im zugeschmolzenen Rohr Reaktion zwischen PCl_5 und sowohl trimerem wie tetramerem Phosphornitrilchlorid statt. Wenn das Molverhältnis $\text{PCl}_5 : [\text{NPCl}_2]$ mindestens 1 : 1 ist, erhält man homogene Schmelzen, die beim Abkühlen nur langsam erstarren. Wird mehr PCl_5 eingesetzt, so bilden sich zwei Schichten, deren obere unverbrauchtes PCl_5 enthält [31]. In den homogenen Schmelzen konnte mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie immer $[\text{PCl}_6]^-$ durch das Resonanzmaximum bei $+305 \cdot 10^{-6}$ nachgewiesen werden. Außerdem findet man Kationen vom Typ $[\text{Cl}_3\text{P}-(\text{N}-\text{PCl}_2)_n-\text{N}-\text{PCl}_3]^+$ [31]. Ein Hinweis auf die Existenz von verzweigten Ketten oder von Ketten vom Typ $\text{Cl}-\text{PCl}_2(\text{N}-\text{PCl}_2)_n-\text{N}-\text{PCl}_4$ [32] wurde dagegen nicht erhalten. Für den Aufbau der Phosphornitrilchloride aus PCl_5 sowie für den Abbau mit PCl_5 spielen also salzartige Zwischenstoffe, die PCl_6 -Anionen enthalten, eine große Rolle.

Eingegangen am 13. Dezember 1961 [A 188]

[28] O. Schmitz-Dumont, Z. Elektrochem. 45, 651 (1939).

[29] K. H. Meyer, W. Lotmar u. G. W. Pankow, Helv. chim. Acta 19, 930 (1936).

[30] L. G. Lund, N. L. Paddock, J. E. Proctor u. H. T. Searle (J. chem. Soc. (London) 1960, 2542) meinten, daß Temperaturen zwischen 300 und 350°C hierzu nötig seien; dies trifft aber nicht zu.

[31] E. Fluck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[32] Wie sie z. B. von X. Bilger, FP. 1157097 angenommen worden waren.