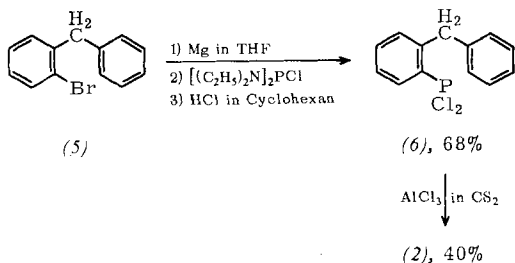
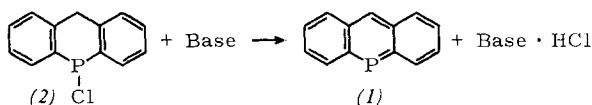


geleitet. Das nach Eindampfen erhaltene rohe Produkt wurde sublimiert und aus Toluol umkristallisiert; Fp nach Sublimation = 102–109 °C (Lit.: 78–86 °C^[2]). Zur Sicherung der Struktur des sehr hydrolyseempfindlichen (2) wurde es mit Wasserstoffperoxid in Natronlauge zu (4)^[2] oxidiert.

b) Analog lieferte die Umsetzung der Grignardverbindung aus 2-Bromdiphenylmethan (5) mit Bis(diäthylamino)chlorphosphin in Tetrahydrofuran bei –80 °C und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Cyclohexan und HCl wie unter a) beschrieben 2-Benzylphenyldichlorphosphin (6), Kp = 142–143 °C/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,6298$, mit 68 % Ausbeute, das beim zehnstündigem Kochen mit einem geringen Überschuß von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 40 % Ausbeute (2) ergab^[3].



Versuche zur Abspaltung von HCl aus (2) wurden mit wechselndem Erfolg mit Tritylnatrium, Äthyl-dicyclohexylamin, Triäthylamin und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (7)^[4] in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, wobei das Auftreten des charakteristischen UV-Spektrums als Zeichen für die Bildung von (1) gewertet wurde. Nach unseren bisherigen Ergebnissen liefert ein geringer Überschuß an (7) in Toluol oder in Dimethylformamid die besten Ergebnisse: Zu 126,5 mg (2) in 10 ml wasserfreiem, entgastem Toluol bei –196 °C werden 76,9 mg (7) gegeben. Nach dem Abschmelzen des Reaktionsgefäßes im Hochvakuum läßt man das Gemisch auf Zimmertemperatur erwärmen. In Toluol bildet sich (1) langsam (einige Stunden), und die erhaltene Lösung ist einige Tage stabil. In Dimethylformamid läuft die Bildungsreaktion innerhalb einer Stunde ab, aber bereits nach einem Tage ist die Lösung größtenteils zersetzt (UV-Spektrum).



Für die Bildung und die Struktur von (1) sprechen folgende Beobachtungen: Beim Erwärmen der Komponenten von –196 °C auf Zimmertemperatur wird die Lösung allmählich blaßgelb. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag ab^[5] (nicht in Dimethylformamid), der 60 bis 75 % des

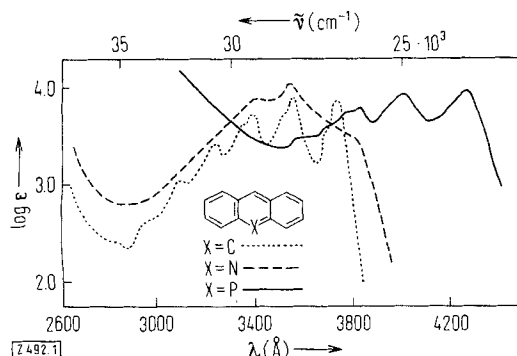


Abb. 1. UV-Spektren von Anthracen (in Cyclohexan), Acridin (in 95 % Äthanol) und (1) (in Toluol). (Die Höhe der Kurve für (1) ist willkürlich gewählt.)

Hydrochlorids der Base enthält. Die davon abfiltrierte Lösung zeigt das in Abb. 1 wiedergegebene UV-Spektrum.

Überraschenderweise gleicht das UV-Spektrum der neuen Verbindung mehr dem des Anthracens als dem des Acridins. Abgesehen von der bathochromen Verschiebung^[1] (langwellige Absorption bei $\lambda = 429 \text{ m}\mu$, ϵ unbekannt) zeigen Abstand und relative Intensität der Maxima weitgehende Analogie zur Feinstruktur der 1L_a -Bande des Anthracens. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Phosphor und Kohlenstoff ($\chi_P = \chi_C = 2,5$)^[5] praktisch die gleiche Elektronegativität besitzen im Gegensatz zum elektronegativeren Stickstoff ($\chi_N = 3,0$).

Die Isolierung von (1) gelang bisher nicht. Das UV-Spektrum von (1) verschwindet augenblicklich bei Zutritt von Luftsauerstoff, sehr schnell bei Zugabe von Natronlauge oder wasserfreier HCl, langsam bei Zugabe verdünnter Säuren oder (abhängig vom Lösungsmittel) beim Stehen der Lösung. Sowohl beim Eindampfen als auch beim Abkühlen der Lösung auf –196 °C scheint sich (1) zu zersetzen (irreversible Abnahme der UV-Banden; Eindampfen einer filtrierten Lösung und Waschen des Rückstandes mit Toluol lieferte ein uneinheitliches Produkt).

Auch unter den Bedingungen der Massenspektroskopie wird aus (2) (Molekülion bei $m/e = 232$, Intensität 43 %) sehr leicht HCl abgespalten zu einem stabilen Ion $(1)^+$ ($m/e = 196$, Intensität 100 %), das seinerseits Phosphor verliert zu (9-Fluorenyl)⁺ ($m/e = 165$, Intensität 57,7 %; zugehöriges metastabiles Ion bei $m/e = 139,1$)^[6]. Bemerkenswert ist das Auftreten von $(1)^{2+}$ ($m/2e = 98$, Intensität 34 %).

Eingegangen am 3. und 17. April 1967 [Z 492]

[*] Drs P. de Koe und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Lairesestraat 174
Amsterdam-Z. (Niederlande)

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); K. Dimroth u. P. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966).

[2] G. O. Doak, L. D. Freedman u. J. B. Levy, J. org. Chemistry 29, 2382 (1964).

[3] Die Verbindungen (2), (3), (4) und (6) ergaben Analysenwerte, die mit ihrer Struktur in Einklang sind.

[4] H. Oediger, H. J. Kabbe, Fr. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966); vgl. H. Oediger u. Fr. Möller, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 76 (1967).

[5] Nach R. F. Hudson [Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, London, New York 1965, S. 12] ist $\chi_P = 2,5$ dem alten Wert $\chi_P = 2,1$ [L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, Kap. 3.] vorzuziehen.

[6] Wir danken Prof. Th. J. de Boer und Dr. H. J. Hofman, Organisch-Chemisches Institut der Universität Amsterdam, für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation des Massenspektrums.

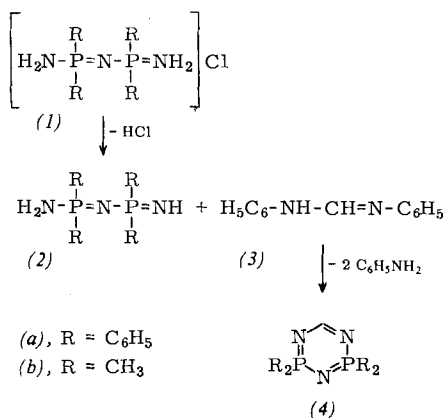
Synthese von Phospha- und Diphospha-1,3,5-triazinen durch cyclisierende Transaminierung mit Aminophosphazenen^[*]

Von A. Schmidpeter und J. Ebeling^[*]

Die bisher beschriebenen Methoden zur Synthese von Diphospha-1,3,5-triazinen^[2] sind nicht geeignet, in 6-Stellung unsubstituierte Vertreter zu gewinnen. Deren Darstellung gelang uns durch Umsetzen von 4-Aminodiphosphazenen (2) mit *N,N'*-Diphenylformamidin.

Strukturell ist (4) durch die NMR-Spektren^[**] gesichert: Das Signal des 6-ständigen Protons ist infolge Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplett mit ungewöhnlich großer Kopplungskonstante aufgespalten (siehe Tabelle; die Kopplungskonstanten J_{PH} von Phosphinylmethylamiden mit der gleichen Atomanordnung P–N–C–H

liegen zwischen 9 und 15 Hz). Das Signal ist gegenüber dem des Formyl-Protons in (3) ($\delta^1\text{H} = -8,23$) nur wenig negativ oder sogar positiv verschoben. Dagegen liegt das Signal des 2-ständigen Protons im Pyrimidin bei $\delta = -9,26$, kann in



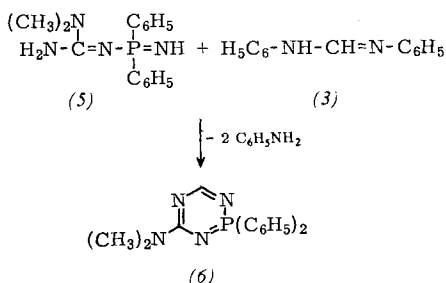
Pyrimidin-Derivaten allerdings auch bis zu $\delta = -7,9$ verschoben sein. Folgerungen im Hinblick auf einen „Ringstromeffekt“ lassen sich an die gemessenen Verschiebungen also nicht knüpfen.

	Fp (°C)	$\delta^{31}\text{P}$	Ringproton $\delta^1\text{H}$	$J_{\text{PH}}(\text{Hz})$	Methylprotonen $\delta^1\text{H}$	$J_{\text{PH}}(\text{Hz})$
(4a)	242–243	–14,4	–8,43	40,3	—	—
(4b)	121–122 sublimiert bei 40 °C/ 0,01 Torr	–27,1	–7,57	40,0	–1,40	14,0 Dublett

Die Verbindung (4b) ist hygroskopisch und in Wasser außerordentlich leicht, jedoch unzersetzt löslich. Die Lösung reagiert alkalisch (pH = 9).

Die Verbindungen (2a) (Fp = 182–185 °, $\delta^{31}\text{P} = -17,7$ in Methanol) und (2b) sind aus ihren Hydrochloriden^[3] mit Natriummethylat erhältlich. Das ist insofern bemerkenswert, als es sich bei (2) um Aminophosphazyl-diaryl- und -dialkylphosphin-imine handelt und sich Triorganylphosphinimine auf diese Weise nicht herstellen lassen^[4].

Phospha-Derivate des 1,3,5-Triazins wurden bisher nur in Form ihrer Imidophosphat- oder Imidothiophosphat Tautomeren beschrieben^[5]. Wir erhielten das 4-Dimethylamino-2,2-diphenyl-phospha-1,3,5-triazin (6) durch cyclisierende Transaminierung mit dem Guanyl-phosphazen (5).



NMR-Spektrum von (6) in CH₂Cl₂: Phosphor, $\delta = -26,4$, Dublett, $J_{\text{PH}} = 35-40$ Hz; Ringproton, $\delta = -8,04$, Dublett, höherliegende Resonanz vom Multipl. der Phenylprotonen überlagert, $J_{\text{PH}} = 38$ Hz; Methylprotonen, $\delta = -3,07$, Signal durch nicht aufgelöste Aufspaltung verbreitert.

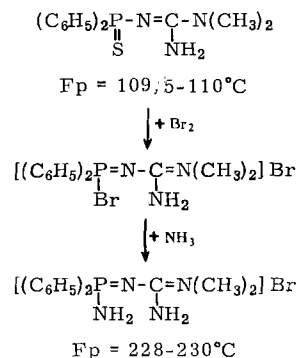
Die Darstellung anders substituierter Phospha-1,3,5-triazine gelang *Derkatsch* et al. ausgehend von Phosphorisocyanaten^[6].

Diphospha-1,3,5-triazine

In Methanol gelöstes (1) wird mit der äquivalenten Menge Natriummethylat versetzt, vom NaCl abfiltriert und die Lösung eingedampft. Das zurückbleibende (2) wird mit der äquimolaren Menge (3) im Vakuum verschmolzen, wobei 2 mol Anilin abdestillieren. Reinigung durch Umkristallisieren aus Benzol oder Vakuumsublimation. Ausbeute: 70 bis 80 %.

4-Dimethylamino-2,2-diphenyl-phospha-1,3,5-triazin (6):

Das Hydrobromid von (5) erhält man über die Stufen:



Es wird wie für Diphospha-1,3,5-triazine beschrieben weiterverarbeitet. Die Verbindung (6) fällt aus Benzol oder Äther in plattigen Kristallen vom Fp = 146,5–147 °C an. Ausbeute: 78 %.

Eingegangen am 20. März und 18. April 1967 [Z 493]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. J. Ebeling
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Gemessen in CH₂Cl₂- oder CH₂Br₂-Lösung; in ppm, gegenüber 85-proz. H₃PO₄ bzw. TMS zu niedrigeren Feldstärken hin negativ angegeben.

[1] 10. Mitteilung über Phosphazene. – 9. Mitteilung: H. Groeger u. A. Schmidpeter, Chem. Ber., im Druck.

[2] A. Schmidpeter u. R. Böhm, Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965); A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 79, 100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967).

[3] (1a): I. I. Bezman u. J. H. Smalley, Chem. and Ind. 1960, 839. – (1b) ist als Zwischenprodukt bei der Pyrolyse von [(CH₃)₂P(NH₂)₂]Cl anzunehmen: H. H. Sisler u. S. E. Frazier, Inorg. Chem. 4, 1204 (1965); 5, 925 (1966). Wir haben es durch Ammonolyse des Tetramethyl-imidodiphosphinsäure-trichlorids dargestellt.

[4] R. Appel, W. Büchner u. E. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 (1958).

[5] F. v. Hemmelmayr, Mh. Chem. 26, 765 (1905); H. Beyer, T. Pyl u. H. Lemke, J. prakt. Chem. [4] 16, 137 (1962).

[6] G. I. Derkatsch, persönliche Mitteilung.

Tetrachlorphosphonium-, Chlor(phenyl)-phosphonium-perchlorate und -hexachloroantimonate

Von A. Schmidpeter und H. Brecht^[*]

PCl₅ gibt mit vielen Metall- und Nichtmetallchloriden Additionsverbindungen, die zum großen Teil als Tetrachlorphosphonium-Salze von Chlorosäuren aufzufassen sind. PCl₄⁺-Salze reiner Oxosäuren waren dagegen bisher nicht bekannt und galten sogar als nicht existenzfähig^[1].

Wir fanden, daß sich PCl₅ mit wasserfreier Perchlorsäure in Methylchlorid glatt zu PCl₄ClO₄ umsetzt. In gleicher Weise wurden Chlor(phenyl)phosphonium-perchlorate erhalten^[2].