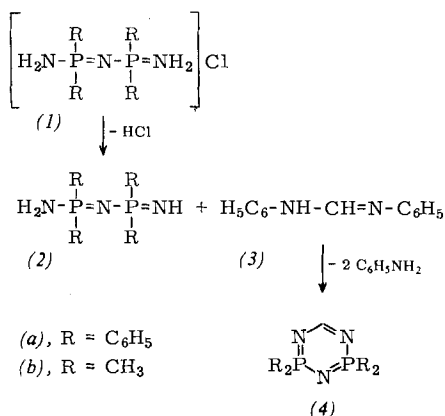


liegen zwischen 9 und 15 Hz). Das Signal ist gegenüber dem des Formyl-Protons in (3) ($\delta^1\text{H} = -8,23$) nur wenig negativ oder sogar positiv verschoben. Dagegen liegt das Signal des 2-ständigen Protons im Pyrimidin bei $\delta = -9,26$, kann in



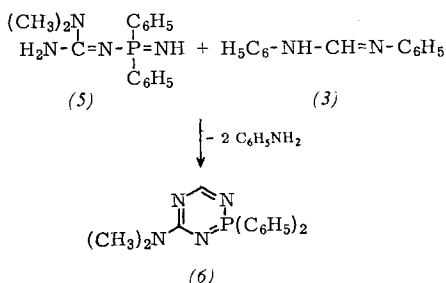
Pyrimidin-Derivaten allerdings auch bis zu $\delta = -7,9$ verschoben sein. Folgerungen im Hinblick auf einen „Ringstromeffekt“ lassen sich an die gemessenen Verschiebungen also nicht knüpfen.

	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.

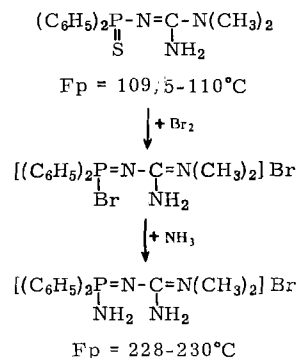
Die Darstellung anders substituierter Phospha-1,3,5-triazine gelang *Derkatsch* et al. ausgehend von Phosphorisocyanaten^[6].

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).

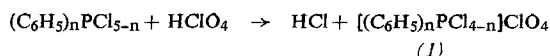
[6] G. I. Derkatsch, persönliche Mitteilung.

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].



[(C ₆ H ₅) _n PCl _{4-n}] ⁺ X ⁻		n = 0	n = 1	n = 2	n = 3
(1)	Fp (°C) (Zers.)	95	[a]	117	189
	X = ClO ₄				
	δ ³¹ P (ppm) [b]	-87,1	-103,0	-93,2	-65,7 [c]
(2)	δ ³¹ P (ppm)	[7] -87,9	-102,9	-93,2	-65,0
	X = SbCl ₆				

[a] Zersetzt sich bei 70 °C explosionsartig.

[b] ³¹P-Verschiebungen in Nitromethan oder -äthan gegenüber 85-proz. H₃PO₄. [c] In Methylenchlorid.

Die Produkte sind farblose kristalline Verbindungen und bei -20 °C, nicht aber bei Zimmertemperatur, längere Zeit beständig. Beim Erhitzen zersetzen sie sich mehr oder weniger heftig, die Phenylverbindungen verpuffen mit starker Rußbildung.

Die ³¹P-NMR-Signale der Verbindungen (1) sind gegenüber denen der entsprechenden Chlorphosphorane zu kleineren Feldstärken verschoben. Gegen die Zahl n der Phenylreste aufgetragen, liegen die Werte in guter Näherung auf einer Parabel mit dem Minimum bei n ≈ 1,2. Sie stimmen überein mit denen der zum Vergleich dargestellten Hexachloroantimonate [(C₆H₅)_nPCl_{4-n}]⁺SbCl₆⁻ (2). Mit dem ³¹P-Signal einer Lösung von PCl₄ClO₄ in Nitromethan in der Lage vergleichbar^[3] sind die Signale des [PCl₄]⁺AlCl₄⁻ (-86,5 ppm)^[4] und des [PCl₄]⁺ im kristallisierten PCl₅ (-96, -92 ppm)^[5,6] sowie des PCl₂F₃ (-95 ppm)^[6]. Die Verbindungen (1) sind demzufolge mit Sicherheit als Chlorphosphonium-perchlorate anzusprechen.

Chlorphosphonium-perchlorate:

In die Lösung oder Suspension eines Chlorphosphorans (C₆H₅)_nPCl_{5-n}, n = 0 bis 3, in CH₂Cl₂ wird bei 20 °C die äquimolare Menge einer etwa 1 M Lösung von wasserfreier HClO₄ in CH₂Cl₂ eingeführt. Die Perchlorate kristallisieren spontan oder nach vorsichtigem Einengen aus. Ihre Löslichkeit nimmt mit n stark zu.

Chlorphosphonium-hexachloroantimonate:

Äquimolare Mengen des Chlorphosphorans und SbCl₅, beide in CH₂Cl₂, werden vereinigt und die Lösung nötigenfalls eingeeengt.

Eingegangen am 5. April 1967 [Z 484]

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

[1] W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 75, 596 (1956).

[2] Für die Mitwirkung bei der Herstellung und Analyse der Verbindungen danken wir den Herren W. Wäßle und G. Wandinger.

[3] Die chemische Verschiebung von (PCl₅)₂TiCl₄ in Nitromethan beträgt dagegen nur -9,3 ppm: M. Becke-Goehring u. A. Slawitsch, Z. Naturforsch. 21b, 589 (1966).

[4] J. R. van Wazer, persönliche Mitteilung.

[5] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades u. G. J. Jenks, Nature (London) 188, 1096 (1960).

[6] W. Wieker u. A. R. Grimmer, Z. Naturforsch. 21b, 1103 (1966).

[7] W. L. Groeneveld u. A. P. Zuur, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1152 (1952).

Reaktion von Phosphin-nickelhalogeniden mit Stickstoffmonoxid

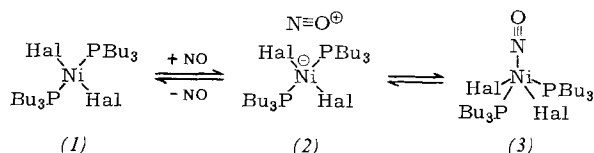
Von H. Brunner[*]

Stickstoffmonoxid reagiert mit Tri-n-butylphosphin-nickelhalogeniden (1) je nach Art des Halogens verschieden.

Leitet man NO bei Raumtemperatur in eine Lösung von (Bu₃P)₂NiCl₂^[1] in Petroläther, Benzol oder Methylenchlorid, so tritt im IR-Spektrum dieser Lösung eine Bande bei 2220 cm⁻¹, also im Absorptionsbereich des freien NO⁺-

Kations, auf. Wir formulieren das Produkt, das sich auch im nicht solvatisierenden Hexan bildet, als (2). Der geringen Intensität der NO⁺-Bande nach liegt das Gleichgewicht (1) ⇌ (2) weit auf der Seite von (1). Beim Durchleiten von N₂ wird mit dem gelösten NO auch das komplexgebundene NO entfernt und man erhält das Ausgangsmaterial (1) zurück.

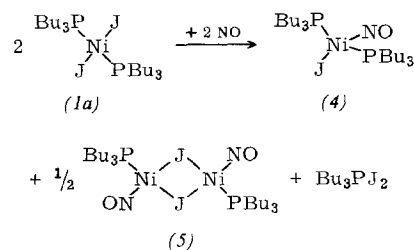
Das IR-Spektrum einer mit NO behandelten Lösung von (Bu₃P)₂NiBr₂^[2] in Hexan enthält neben der Bande bei 2215 cm⁻¹ noch eine Bande bei 1720 cm⁻¹, die einer koordinativ gebundenen NO-Gruppe entspricht. Dem raschen reversiblen Elektronenübergang folgt also im Falle des Bromids die Addition des NO⁺-Kations zu (3).



Das nach der NMR-Methode^[3] für (3) in Cyclohexan gemessene magnetische Moment von 2,0 B.M. beweist, daß in (3) die Edelgaskonfiguration des Ni um ein Elektron überschritten wird. Beim Versuch, (3) in Substanz zu isolieren, wird NO abgespalten und es entsteht wieder (1).

Die Komplexe (1), Hal = Cl, Br, sind nicht unbegrenzt zur reversiblen NO-Aufnahme fähig, da sie bei längerer NO-Einwirkung in die Oxidationsprodukte (Bu₃PO)₂NiHal₂ übergehen^[4].

Bei der Reaktion von (Bu₃P)₂NiJ₂^[2] mit NO lassen sich die Zwischenstufen (2) und (3) nicht nachweisen, obwohl sie, wie die Produkte (4) und (5) zeigen, wahrscheinlich durchlaufen werden.



Führt man die Reaktion in Hexan durch, so fällt Bu₃PJ₂ aus und kann abgetrennt werden. Das Gemisch von (4) und (5) zeigt im IR-Spektrum drei NO-Banden, von denen eine (4), die beiden anderen den cis-trans-Isomeren^[5] von (5) zuzuordnen sind. Die Analysen- und Molgewichtswerte für das Gemisch liegen zwischen denen für (4) und (5). Eine chromatographische Trennung von (4) und (5) gelang wegen der Zersetzlichkeit von (5) nicht. Dagegen läßt sich (5) leicht in (4) umwandeln: Versetzt man das Gemisch von (4) und (5) mit PBu₃, so werden die J-Brücken in (5) gespalten und man erhält nach Abdestillieren des überschüssigen PBu₃ im Hochvakuum bei 90 °C (4) analysenrein mit 95 % Ausbeute, bezogen auf das eingesetzte (Bu₃P)₂NiJ₂ (1a). Nitrosyl-bis-(tri-n-butylphosphin)nickeljodid (4) ist eine violette, bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die sich monomer in Benzol löst. Sie schließt sich in ihren Eigenschaften eng an die auf anderen Wegen dargestellten Verbindungen [(C₂H₅)₃P]₂Ni(NO)NO₃^[4] und [(C₆H₁₁)₃P]₂Ni(NO)J^[5] an.

Eingegangen am 21. März und 13. April 1967 [Z 490]

[*] Dr. H. Brunner
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 229, 265 (1936).

[2] K. A. Jensen, P. H. Nielsen u. C. T. Pedersen, Acta chem. scand. 17, 1115 (1963).

[3] D. F. Evans, J. chem. Soc. (London) 1959, 2003.

[4] G. Booth u. J. Chatt, J. chem. Soc. (London) 1962, 2099.

[5] W. Hieber u. I. Bauer, Z. anorg. allg. Chem. 321, 107 (1963).