

EKKEHARD FLUCK und ROSE MARIE REINISCH

Zur Kenntnis der Imido-diphosphonsäuren und ihrer Derivate, I

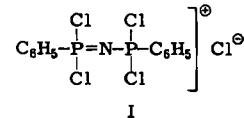
## Imido-dibenzol-diphosphonsäure und ihr Pentachlorid

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 19. Juni 1963)

Eines der Umsetzungsprodukte von  $S_4N_4$  mit  $C_6H_5PCl_2$  ist die salzartig gebaute Verbindung  $[Cl_2P(C_6H_5)=N-PCl_2(C_6H_5)]^{\oplus}Cl^-$  (I)<sup>1)</sup>, die auch durch Umsetzung von  $C_6H_5PCl_2$  mit  $NCl_3$  oder von  $C_6H_5PCl_4$  mit  $NH_4Cl$  direkt zugänglich ist. Die partielle Hydrolyse von I führt zu Imido-dibenzol-diphosphonsäure (II).

Im Rahmen unserer Untersuchungen der zu einem sehr komplexen Reaktionsgemisch führenden Umsetzung von Tetrorschwefeltetranitrid mit Phenyl dichlorphosphin erhielten wir eine kristalline Verbindung, der die Strukturformel I zugeschrieben werden mußte<sup>1)</sup>. Wir versuchten die direkte Darstellung dieser Verbindung auf verschiedenen Wegen, die im folgenden beschrieben sind. Sie machen I leicht zugänglich.



Die Verbindung I läßt sich als Derivat der bislang unbekannten Imido-dibenzol-diphosphonsäure auffassen, für die man die tautomeren Strukturen II und IIa formulieren kann. I ist als Chlorid der Orthoform von II zu verstehen. Tatsächlich entsteht Imido-dibenzol-diphosphonsäure (II) bei der Hydrolyse von I.



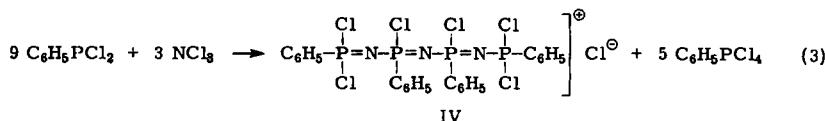
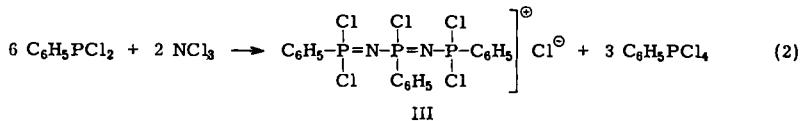
Im Hinblick auf den genetischen Zusammenhang mit II scheint uns die vorgeschlagene Bezeichnung von I zweckmäßiger als andere formale Benennungen, wie z. B. Bis-[phenyl-dichlorphosphin]-nitrid-chlorid.

Läßt man zu Stickstofftrichlorid in Chloroform Phenyl dichlorphosphin tropfen, so erfolgt stark exotherme Reaktion. Die anfangs gelbe Reaktionslösung hellt sich auf, sobald pro Mol  $NCl_3$  drei Mol  $C_6H_5PCl_2$  zugesetzt sind. Mit absolutem Äther läßt sich aus dem Reaktionsgemisch ein gelbes Öl ausfällen, das nach einiger Zeit spontan, rascher beim Animpfen, teilweise kristallisiert. Die Kristalle erweisen sich nach Analyse, Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen als Imido-dibenzol-diphosphonsäure-pentachlorid (I). Die Bildung von I erfolgt gemäß



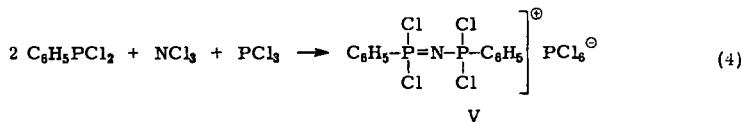
<sup>1)</sup> E. FLUCK und R. M. REINISCH, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Bezogen auf Gl. (1) beträgt die Ausbeute an I etwa 20%. Aus der öligen Schicht lassen sich nach längerer Zeit weitere Fraktionen isolieren. Wie aus dem kernmagnetischen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzspektrum der Reaktionsmischung hervorgeht<sup>1)</sup>, entstehen bei der Umsetzung von  $\text{NCl}_3$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  auch die längerkettigen Kationen III und IV, die sich jedoch nicht kristallin isolieren ließen:



Das bei den Umsetzungen nach (1), (2) und (3) entstehende Benzol-orthophosphonsäure-tetrachlorid befindet sich hauptsächlich in der Ätherphase und lässt sich nach dem Abdestillieren des Äthers durch Fraktionieren im Hochvakuum reinigen.

Ist bei der Reaktion von  $\text{NCl}_3$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  Phosphortrichlorid zugegen, so fällt aus der Chloroformlösung sofort das gelbliche, kristalline nach (4) entstehende Hexachlorophosphat V des Kations  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{N}-\text{PCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)]^\oplus$  aus:



Beim Erhitzen spaltet V  $\text{PCl}_5$  ab und geht in I über.

Die Bildung von P—N—P-Brücken bei der Reaktion von Phosphor(III)-Verbindungen mit  $\text{NCl}_3$  war schon früher bei  $\text{PCl}_3$ <sup>2)</sup> und in der Folge sowohl von R. APPEL und G. BÜCHLER<sup>3)</sup> wie auch von uns bei  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$  beobachtet worden.

Während APPEL<sup>3)</sup> Triphenylphosphin und  $\text{NCl}_3$  im Molverhältnis 2:1 reagieren ließ und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^\oplus\text{Cl}_3^\ominus$  erhielt, das beim Erhitzen unter Chlorabspaltung in VI überging, hatten wir die beiden Stoffe im Molverhältnis 3:1 umgesetzt. Wird die Reaktion in Chloroform durchgeführt, so fällt sofort festes  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$  aus, während sich aus der Lösung VI isolieren lässt, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser in silbrig glänzenden Nadeln anfällt.

Mit Ammoniumnitratlösung lässt sich das Chlorid VI in schwerer lösliches Bis-triphenylphosphin-nitrid-nitrat vom Schmp. 232° überführen.

Schließlich erhielten wir I in besonders einfacher Weise und mit hoher Ausbeute bei der Umsetzung von Benzol-orthophosphonsäure-tetrachlorid mit Ammoniumchlorid<sup>4)</sup>.

<sup>2)</sup> M. BECKE-GOEHRING und E. FLUCK, Angew. Chem. 74, 382 [1962].

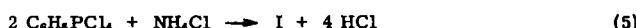
<sup>3)</sup> Z. Naturforsch. 17b, 422 [1962].

<sup>4)</sup> Vgl. auch E. FLUCK, Angew. Chem. 75, 348 [1963].

H. BODE und H. BACH<sup>5)</sup> übertrugen 1942 die Reaktion von  $\text{PCl}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die schließlich zu Phosphornitridchlorid führt<sup>6)</sup>, auf phosphororganische Verbindungen mit dem Ziel, verschiedene substituierte Phosphornitridchloride herzustellen. Sie behandelten  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , konnten aber nur ein teilweise hydrolysierbares Produkt isolieren, dem sie die Formel  $\text{P}_3\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}(\text{OH})_2$  zuschrieben. R. A. SHAW und C. STRATTON<sup>7)</sup> wiederholten die Umsetzung, indem sie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  14 Stunden in Tetrachloräthan kochten. Sie erhielten neben ölichen Substanzen zwei Stereoisomere von  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Cl})\text{N}]_4$ , in denen jedes Phosphoratom mit einer Phenylgruppe und einem Chloratom verbunden ist. Ebenfalls von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ausgehend, isolierten F. S. HUMIEC und I. I. BEZMANN<sup>8)</sup> 1961 nach 24stündigem Kochen in Tetrachloräthan/Xylool das entsprechende sechsgliedrige Ringsystem  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{Cl})\text{N}]_3$ .

Es gelang uns nun, Benzol-orthophosphonsäure-tetrachlorid mit Ammoniumchlorid unter Bedingungen umzusetzen, welche die Isolierung von I als einem der Zwischenprodukte auf dem Weg zur Bildung des Phosphornitridchlorids erlauben. Läßt man die beiden Stoffe in Tetrachloräthan/Nitrobenzol im Molverhältnis 2 : 1 5 Stunden bei  $80-100^\circ$  reagieren, so erhält man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum ein gelbbraunes Öl, aus dem beim Animpfen I auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt jedoch, bezogen auf Gl. (5), nach dem Umkristallisieren aus Tetrachloräthan/Benzol weniger als 10%.

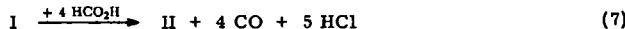
Wir modifizierten dieses Verfahren in der Weise, daß wir eine Lösung von Phenyl-dichlorphosphin in Tetrachloräthan zunächst mit Chlor sättigten, dazu die nach Gl. (5) erforderliche Menge Ammoniumchlorid gaben und das Reaktionsgemisch im Ölbad kurzzeitig auf  $180^\circ$  erhitzten. Nach Entfernen des überschüssigen Ammoniumchlorids und des Lösungsmittels kristallisierte I in über 60-proz. Ausbeute (bez. auf Gl. (5)) aus.



Die vorsichtige Hydrolyse (Gl. (6)) von I mit wassergesättigtem Chloroform ergibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine farblose, amorphe Substanz, die bei  $165^\circ$  schmilzt.



Besonders einfach verläuft die Hydrolyse mit der berechneten Menge Ameisensäure in Chloroform. Die anfallende farblose Substanz kristallisiert aus Methanol in feinen Nadeln.



Imido-dibenzol-diphosphonsäure II ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Aceton, Benzol, Äther,  $\text{CS}_2$  und Chloroform unlöslich. Auch in Wasser ist die Verbindung nur sehr schwer löslich. Dagegen löst sie sich in

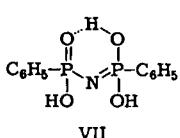
<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 215 [1942].

<sup>6)</sup> H. N. STOKES, J. Amer. chem. Soc. **19**, 782 [1897]; G. RÖMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1343 [1924]; A. STEINMANN, F. B. SCHIRMER und L. F. AUDRIETH, J. Amer. chem. Soc. **64**, 3277 [1942].

<sup>7)</sup> Chem. and Ind. **1959**, 52; J. chem. Soc. [London] **1962**, 5004.

<sup>8)</sup> J. Amer. chem. Soc. **83**, 2210 [1961].

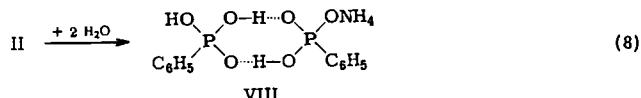
Dimethylsulfoxid und in Methanol leicht und kann aus diesen Lösungen mit Aceton wieder ausgefällt werden. Die Verbindung reagiert sauer. Sie ist gegenüber kochendem Wasser längere Zeit beständig. In verdünnten Alkalilaugen löst sich die Säure unter



Salzbildung, bei Zugabe von Mineralsäuren fällt II wieder aus.

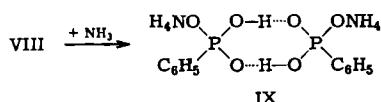
In verdünnter ammoniakalischer Lösung liefert II das kristalline Diammoniumsalz. Mit Bleinitrat ergibt die Säure ein Bleisalz, das selbst gegen rauchende Salpetersäure stabil ist und in dem ebenfalls nur zwei Protonen der Säure durch Blei ersetzt sind. Die Zweibasigkeit der Säure sowie die große Beständigkeit der P—N—P-Brücke gegen Hydrolyse lassen vermuten, daß sowohl in der freien Säure wie auch in ihren Salzen eine starke Wasserstoffbrückenbindung vorliegt, wie es in der Strukturformel VII angedeutet ist. Dagegen fanden wir keine Anzeichen für die Existenz der tautomeren Form IIa.

Bei sehr langem Kochen der Säure mit Wasser oder rasch beim Kochen in wasserhaltigem Nitrobenzol wird die Phosphor-Stickstoff-Brücke hydrolytisch gespalten:



Beim Erkalten der Lösungen kristallisieren farblose, glänzende, im Aussehen an Naphthalin erinnernde Blättchen (VIII) aus, die keinen scharfen Schmelzpunkt haben. Die Formulierung VIII dieses Salzes wurde zuerst von G. M. KOSOLAPOFF<sup>9)</sup> für das entsprechende Natriumsalz vorgeschlagen. Die Struktur erklärt das beobachtete Schmelzverhalten der Verbindung: Da beim Erwärmen die Wasserstoffbrücken gesprengt werden und dann ein Gemisch aus Benzolphosphonsäure und deren saurem Ammoniumsalz vorliegt, wird kein scharfer Schmelzpunkt beobachtet.

Mit Ammoniak läßt sich VIII in IX überführen:

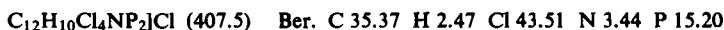


### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Imido-dibenzol-diphosphonsäure-pentachlorid (I) aus Phenyl dichlorphosphin, Ammoniumchlorid und Chlor:* In eine Lösung von 175 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  in 200 ccm Tetrachloräthan wird unter Röhren so lange ein trockener Chlorstrom eingeleitet, bis der über der Lösung stehende Gasraum mit Chlor gesättigt ist. Dann setzt man 26 g fein gemahlenes, trockenes Ammoniumchlorid zu und erhitzt das Reaktionsgemisch rasch in einem vorgeheizten Ölbad auf 160–180°, wobei starke Chlorwasserstoffentwicklung einsetzt. Die Lösung siedet heftig. Nach etwa 40 Min. läßt die Gasentwicklung nach und das Ammoniumchlorid ist fast verbraucht. Die abgekühlte Reaktionslösung wird von restlichem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, durch Vakuumdestillation weitgehend von Lösungsmittel befreit und der erkalte Destillationsrückstand mit 300–400 ccm Benzol versetzt. I bildet derbe Kristalle, die abfiltriert und 2 mal mit absol. Benzol gewaschen werden. Schmp. 210° (i. Vak.). Ausb. 125 g (etwa 60% d. Th.).

<sup>9)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 3427 [1952].

*I aus Phenylchlorophosphin und Stickstofftrichlorid:* In einem Dreihalskolben, der mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, werden 200 ccm einer etwa 12-proz. Lösung von  $NCl_3$  in Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform<sup>10)</sup> vorgelegt. Unter Rühren und Kühlen mit Eis/Kochsalz läßt man ein Gemisch aus 130 ccm  $C_6H_5PCl_2$  und 100 ccm  $CHCl_3$  zutropfen, gibt 660–800 ccm Äther zu und röhrt oder schüttelt das Gemisch kräftig. Es scheidet sich ein Öl ab, das von der organ. Schicht abgetrennt, in 50 ccm  $CHCl_3$  gelöst und erneut mit 250 ccm Äther geschüttelt wird. Die Ätherphase wird wieder abgetrennt und das Öl unter 2–3 stdg. Durchleiten von  $N_2$  i. Wasserstrahlpumpenvak. vom Lösungsmittelrest befreit. Es bleiben 116 g hellgelbes, zähes Öl zurück. Durch Animpfen, Ausfrieren im Kühl-schrank oder durch Zusatz von etwa 40 ccm Benzol lassen sich 25 g kristallines *I* gewinnen. Die Kristallisation verzögert sich manchmal hartnäckig. Bei der Reaktion entstandenes, in den Ätherphasen enthaltenes *Benzol-orthophosphonsäure-tetrachlorid* läßt sich nach Entfernen des Äthers durch Destillation bei 93–95°/0.001 Torr reinigen (Schmp. 74°).



Leitfähigkeitsmessungen in mehrfach fraktioniertem Nitromethan ergaben bei Anwendung der Ostwald-Waldenschen Regel gute Übereinstimmung mit den für  $[(C_2H_5)_4N]^{\oplus}J^{\ominus}$  gemessenen Werten, d. h. mit einem Salz, dessen Kationen und Anionen die Ladungen +1 bzw. -1 haben.

*Imido-tetrachloro-dibenzol-diphosphonsäure-hexachlorophosphat (V):* In 80 ccm einer etwa 10-proz.  $NCl_3$ -Lösung in Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform<sup>10)</sup> läßt man unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser ein Gemisch aus 35.8 g  $C_6H_5PCl_2$ , 13.6 g  $PCl_3$  und 40 ccm Chloroform langsam eintropfen. Es fällt sofort ein hellgelber, kristalliner Niederschlag aus, der unter peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und anschließend getrocknet wird. Ausb. 5–10 g.



*Imido-dibenzol-diphosphonsäure (II):* In einem 100-ccm-Zweihalskolben, der mit Kübler, Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetrührer versehen ist, werden 4.07 g (0.01 Mol) *I* in 30–50 ccm trockenem Chloroform gelöst. Dazu läßt man unter Rühren eine Chloroformlösung von 1.41 ccm (0.04 Mol) absol. *Ameisensäure* tropfen. Das Reaktionsgemisch trübt sich rasch und unter Chlorwasserstoffabspaltung fällt nach und nach eine farblose Substanz aus. Man erwärmt das Reaktionsgemisch auf 50–60°, saugt den Niederschlag nach 3 Stdn. ab und wäscht mit Chloroform. Ausb. 2.60 g reines *II*, Schmp. 169°.



*Bis-triphenylphosphin-nitrid-chlorid (VI) und -nitrat:* Zu 29 g *Triphenylphosphin* in 50 ccm Chloroform läßt man unter Rühren und Kühlen 20 ccm einer etwa 12-proz.  $NCl_3$ -Lösung<sup>10)</sup> zutropfen. Es fällt sofort farbloses  $(C_6H_5)_3PCl_2$  aus, das über eine Fritte von der Reaktionslösung abgetrennt wird. Aus dem auf etwa 20 ccm eingegangenen Filtrat läßt sich mit Petroläther (40–60°) rohes *VI* ausfällen. Zur Reinigung kristallisiert man aus kochendem Wasser um. Schmp. 272°.

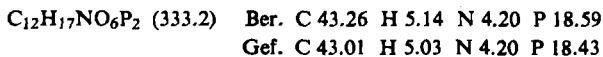
Durch doppelte Umsetzung mit währ. Ammoniumnitratlösung erhält man *Bis-triphenylphosphin-nitrid-nitrat* vom Schmp. 232°.

*Hydrolyse der Imido-dibenzol-diphosphonsäure:* 3.0 g (0.01 Mol) *II* werden in 8 ccm mit Wasser gesätt. Nitrobenzol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Beim Abkühlen scheidet

<sup>10)</sup> Hergestellt nach G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 2. Auflage, S. 430, Ferdinand-Enke-Verlag Stuttgart, 1960.

sich *VIII* in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die abfiltriert und mit Benzol und Äther gewaschen werden. *VIII* ist aus wenig Wasser umkristallisierbar. Ausb. 2.5 g, Schmp. 211° (unscharf).

3.0 g (0.01 Mol) *II* werden 8 Stdn. in 20 ccm Wasser unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der auf 5 ccm eingeengten Lösung kristallisiert *VIII* aus. Ausb. 1.8 g. Aus der eingeengten Mutterlauge sind weitere 1.3 g *VIII* erhältlich.



*Halbammoniumsalz der Benzol-phosphonsäure (IX):* *VIII* wird in 10-proz. Ammoniak gelöst. Nach Verdampfen überschüss. Ammoniaks bleibt *IX* als farblose, kristalline Substanz zurück.

