

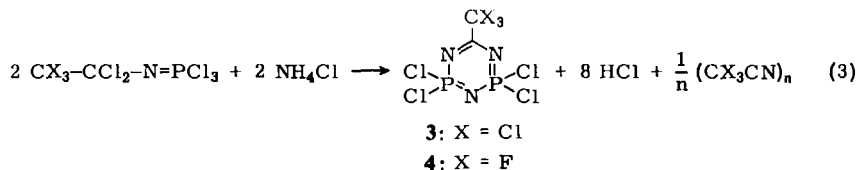
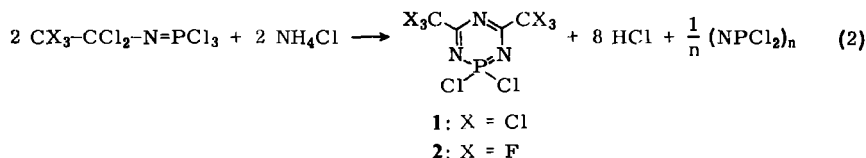
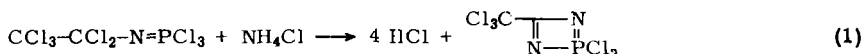
Notiz über die Reaktion der (Pentahalogenäthylimido)phosphorsäure-trichloride mit Ammoniumchlorid zu sechsgliedrigen C,N,P-Ringsystemen

Georg Schöning und Oskar Glemser*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Dezember 1975

Kukhar und Mitarbb.¹⁾ berichten, durch Umsetzung von (Pentachloräthylimido)phosphorsäure-trichlorid mit NH_4Cl das 4-gliedrige Ringsystem 2,2-Dichlor-4-trichlormethyl-1,3,2λ⁵-diazaphosphet gemäß (1) erhalten zu haben.



Im Gegensatz dazu gewannen wir bei dieser Reaktion ein Gemisch aus dem 6-gliedrigen Ringsystem 1 und 3. Das entsprechende Ergebnis liefert die Reaktion des $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{NPCl}_3$ mit NH_4Cl zu 2 und 4. Ein Vergleich der IR- und NQR-Daten sowie des Festpunktes und der Analysenergebnisse zeigt, daß Kukhar und Mitarbb. ebenfalls ein Gemisch der Verbindungen 1 und 3 vorliegen hatten, jedoch auf Grund der angewandten Untersuchungsmethoden das Ergebnis falsch interpretierten. Unsere Untersuchungen ergaben, daß sich 1 und 3 nicht, wie Kukhar und Mitarbb.¹⁾ beschreiben, durch Umkristallisieren aus n-Hexan trennen lassen, sondern erst durch mehrtägige fraktionierte Sublimation. Anorganische sechsgliedrige C,N,P-Ringsysteme konnten bereits auf anderen Wegen dargestellt werden^{2–5)}.

¹⁾ V. P. Kukhar, T. N. Kasheva und E. S. Kozlov, J. Gen. Chem. USSR 43, 741 (1973) [C. A. 79, 42 389 v (1973)].

²⁾ M. Becke-Goehring und D. Jung, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 233 (1970).

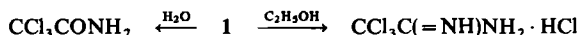
³⁾ A. Schmidpeter und R. Böhm, Z. Anorg. Allg. Chem. 362, 65 (1968).

⁴⁾ M. V. Kolotilo, A. G. Matyusha und G. I. Derkach, J. Gen. Chem. USSR 39, 173 (1969) [C. A. 70, 96 866 f (1969)].

⁵⁾ E. Fluck, E. Schmid und W. Haubold, Z. Naturforsch., Teil B 30, 808 (1975).

Die Mechanismen der Reaktionen (2) und (3) sind noch nicht geklärt. Vermutlich bildet sich im ersten Schritt der Reaktion ein Imid, das mit einem zweiten Molekül $\text{CX}_3\text{CCl}_2\text{NPCl}_3$ sowohl am Kohlenstoff als auch am Phosphor reagieren kann. Findet die Reaktion am Kohlenstoff statt, so können mit einem weiteren Molekül NH_4Cl unter HCl - und NPCl_2 -Abspaltung die Verbindungen 1 und 2 entstehen. Reagiert das Imid am Phosphor, so können die Verbindungen 3 und 4 auftreten. Entsprechend der geringeren Reaktivität der PCl_3 -Gruppe erhalten wir die Verbindungen 1 und 3 bzw. 2 und 4 im Verhältnis von ca. 10 : 1.

1, 2, 3 und 4 sind bei Raumtemperatur farblose, ohne Zersetzung schmelzbare Festkörper, die in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit langsam hydrolysieren. 1 setzt sich mit heißem Wasser unter Ringspaltung zu 2,2,2-Trichloracetamid um. Die Alkoholyse mit Äthanol liefert 2,2,2-Trichloracetamidin-hydrochlorid. Die gleichen Reaktionsprodukte gibt die Hydrolyse und Alkoholyse des oben erwähnten 4-Ringsystems¹⁾.



In den IR-Spektren der Verbindungen beobachtet man die intensivsten und charakteristischsten Absorptionen im Bereich von $1560\text{--}860\text{ cm}^{-1}$, die den Valenzschwingungen der Ringgerüste zuzuordnen sind. Die Banden um 1540 cm^{-1} sollten $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$ und die um 1390 cm^{-1} $\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$ angehören. Die Absorptionen um 1030 und 880 cm^{-1} sind den $\nu_{\text{as}}(\text{NPN})$ bzw. $\nu_{\text{s}}(\text{NPN})$ zuzuordnen.

Die den NMR-Spektren zu entnehmenden Parameter $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^{19}\text{F}$ und J_{PF} sind in der Tabelle aufgeführt. Entsprechend einer Wechselwirkung erster Ordnung zeigt das ^{19}F -NMR-Spektrum die Signale der Fluoratome in 2 als Dublett und in 4 als Triplet.

Tab.: Chemische Verschiebungen $\delta^{31}\text{P}$, $\delta^{19}\text{F}$ und Kopplungskonstanten J_{PF} der dargestellten Verbindungen^{a)}

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)	J_{PF} (Hz)
1	63.7	—	—
2	62.7	75.2	6.6
3	19.6	—	—
4	19.8	76.3	8.1

^{a)} Vermessen als 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für apparative und finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 180. — Massenspektren: Varian CH-5-Gerät (Peaks $> m/e = 100$ mit mehr als 5% rel. Int.). — ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren: Hochauflösendes Bruker 60 E-Kernresonanzgerät bzw. HFX 90 Bruker-Kernresonanzgerät. — ^{35}Cl -NQR-Spektren: Decca NQR-Spektrometer.

Darstellung der 1,3,5,2 λ^5 -Triazaphosphorine (1, 2) und 1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 -Triazadiphosphorine (3, 4)

0.5 mol $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NPCl}_3$ bzw. $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{NPCl}_3$ werden mit 0.5 mol NH_4Cl und 0.005 mol wasserfreiem AlCl_3 unter kräftigem Rühren so lange auf $140\text{--}170^\circ\text{C}$ erhitzt, bis die HCl -Abspaltung beendet ist (15–20 h). Die Verbindungen 1 und 3 lassen sich als Gemisch aus dem Rohprodukt bei $115\text{--}130^\circ\text{C}/0.01$ Torr abdestillieren und erstarren in der Vorlage als weißer Festkörper. Durch 3tägige Sublimation bei 10^{-2} Torr und Raumtemp. läßt sich 3 rein isolieren. Ist 3 nahezu

quantitativ abgetrennt, läßt sich 1 durch mehrfaches Umkristallisieren aus 100 ml n-Hexan reinigen. Die Verbindungen 2 und 4 werden durch Sublimation bei 10^{-2} Torr und einer Badtemp. von 60–70°C von den Polymeren abgetrennt. Durch Umkristallisation aus 150 ml n-Hexan wird 2 rein erhalten, wobei 4 im Filtrat verbleibt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird 4 fraktioniert destilliert.

2,2-Dichlor-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (1): Ausb. 38 %, Schmp. 88–89°C.

IR (KBr): 1526 s, 1388 s, 1030 s, 890 sw, 873 s, 831 m, 821 s, 730 s, 720 s, 642 m, 620 s, 582 cm⁻¹ s. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 401 \text{ M}^+$ (14), 366 [M – Cl]⁺ (61), 331 [M – Cl₂]⁺ (10), 284 [M – CCl₃]⁺ (100), 141 [NCNPCI₂]⁺ (16), 117 [CCl₃]⁺ (32), 101 [PCI₂]⁺ (73). — ³⁵Cl-NQR: 28.519, 29.186 P – Cl, 39.803, 40.051, 40.193, 40.358 C – Cl MHz.

C₄Cl₈N₃P (404.6) Ber. C 11.87 Cl 70.09 N 10.38 P 7.65

Gef. C 11.93 Cl 70.03 N 10.55 P 7.78

2,2,4,4-Tetrachlor-6-trichlormethyl-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵-triazadiphosphorin (3): Ausb. 3 %, Schmp. 68 bis 70°C.

IR (KBr): 1545 s, 1481 s, 1402 s, 1342 s, 1268 sw, 1212 sw, 1143 s, 1058 m, 1040 s, 920 s, 892 s, 824 m, 808 s, 728 m, 678 s, 646 m, 600 s, 582 s, 570 s, 548 cm⁻¹ s. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 373 \text{ M}^+$ (6), 338 [M – Cl]⁺ (11), 256 [M – CCl₃]⁺ (100), 216 [Cl₂PNPCI₂]⁺ (10), 186 [M – Cl₂ – CCl₃]⁺ (9), 141 [NCNPCI₂]⁺ (6), 117 [CCl₃]⁺ (11), 101 [PCI₂]⁺ (17).

C₂Cl₇N₃P₂ (376.1) Ber. C 6.38 Cl 65.97 N 11.17 P 16.46

Gef. C 6.45 Cl 66.03 N 11.09 P 16.35

2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1,3,5,2λ⁵-triazaphosphorin (2): Ausb. 35 %, Schmp. 96–98°C.

IR (KBr): 1560 s, 1392 s, 1360 m, 1220 s, 1147 s, 1000 m, 880 sw, 862 s, 811 m, 798 s, 674 s, 640 m, 599 cm⁻¹ s. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 305 \text{ M}^+$ (71), 286 [M – F]⁺ (10), 270 [M – Cl]⁺ (21), 236 [M – CF₃]⁺ (100), 141 [NCNPCI₂]⁺ (80), 101 [PCI₂]⁺ (14). — ³⁵Cl-NQR: 29.237 P – Cl MHz.

C₄Cl₂F₆N₃P (305.9) Ber. C 15.70 Cl 23.11 F 37.40 N 13.73 P 10.12

Gef. C 15.56 Cl 23.27 F 37.40 N 13.69 P 10.29

2,2,4,4-Tetrachlor-6-trifluormethyl-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵-triazadiphosphorin (4): Ausb. 4 %, Schmp. 38 bis 40°C, Sdp. 46°C/0.01 Torr.

IR (KBr): 1552 sw, 1490 s, 1418 m, 1354 sw, 1218 s, 1164 s, 1140 s, 972 m, 883 s, 805 s, 755 m, 620 s, 583 s, 542 cm⁻¹ s. — MS bei 70 eV (rel. Int. %): $m/e = 325 \text{ M}^+$ (22), 290 [M – Cl]⁺ (21), 256 [M – CF₃]⁺ (100), 216 [Cl₂PNPCI₂]⁺ (11), 186 [M – Cl₂ – CF₃]⁺ (16), 141 [NCNPCI₂]⁺ (51), 101 [PCI₂]⁺ (40).

C₂Cl₄F₃N₃P₂ (326.8) Ber. C 7.35 Cl 43.39 F 17.44 N 12.85 P 18.95

Gef. C 7.46 Cl 43.18 F 17.51 N 12.85 P 18.89

Hydrolyse von 1: 1 g 1 werden mit 10 ml Wasser versetzt und so lange unter Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Lösung wird auf Raumtemp. gekühlt. Über Nacht fallen Kristalle von 2,2,2-Trichloracetamid aus. Schmp. 140°C. Ausb. 80 %.

MS: $m/e = 161 \text{ M}^+$, 126 [M – Cl]⁺, 117 CCl₃, 110 CCl₂CNH₂, sowie weitere Bruchstücke.

Reaktion von 1 mit Äthanol: Zu einer Lösung von 0.01 mol 1 in 20 ml Benzol wird 0.1 mol Äthanol getropft und 1 h unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene 2,2,2-Trichloracetamidinhydrochlorid wird abfiltriert und massenspektroskopisch identifiziert. Schmp. > 300°C.

MS: $m/e = 160 \text{ [M – HCl]}^+$, 117 CCl₃, 109 CCl₂CNH, sowie weitere Bruchstücke.