

This article was downloaded by:  
On: 30 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ÜBER PHOSPHAZO-VERBINDUNGEN AUS NITRILEN V.<sup>1</sup> DIE REAKTIONEN VON ACETONITRIL, PHENYLACETONITRIL UND MALONSÄUREDINITRIL MIT [C<sub>1</sub><sub>3</sub>P=N-PC<sub>1</sub><sub>3</sub>]C<sub>1</sub>

Ekkehard Fluck<sup>a</sup>; Erich Schmid<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität, Stuttgart 80

**To cite this Article** Fluck, Ekkehard and Schmid, Erich(1977) 'ÜBER PHOSPHAZO-VERBINDUNGEN AUS NITRILEN V.<sup>1</sup> DIE REAKTIONEN VON ACETONITRIL, PHENYLACETONITRIL UND MALONSÄUREDINITRIL MIT [C<sub>1</sub><sub>3</sub>P=N-PC<sub>1</sub><sub>3</sub>]C<sub>1</sub>', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 3: 2, 209 — 212

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086647708077714

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086647708077714>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# ÜBER PHOSPHAZO-VERBINDUNGEN AUS NITRILEN V.<sup>1</sup> DIE REAKTIONEN VON ACETONITRIL, PHENYLACETONITRIL UND MALONSÄUREDINITRIL MIT $[Cl_3P=N-PCl_3]Cl$

EKKEHARD FLUCK und ERICH SCHMID

Institut für Anorganische Chemie der Universität, 7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

(Received October 21, 1976)

Acetonitrile reacts with  $P_2NCl_7$  to give a mixture of the ring compounds  $CCl=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (1) and  $CH=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (2), phenyl acetonitrile to give  $C(C_6H_5)=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (3). Malonic acid dinitrile and  $P_2NCl_7$  in dichloroethane yield a mixture of the ring compound  $C(CN)=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (4) and the chain compound  $PCl_3=N-PCl_2=N-CCl=CH-CN$  (5), while the latter compound is exclusively formed when the reaction is carried out in  $PCl_3$ . Preparation, nmr and mass spectra of the new compound are described and discussed.

Acetonitril reagiert mit  $P_2NCl_7$  zu einem Gemisch der ringförmigen Verbindungen  $CCl=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (1) und  $CH=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (2). Phenylacetonitril zu  $C(C_6H_5)=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (3). Aus Malonsäuredinitril und  $P_2NCl_7$  entsteht in Dichloräthan ein Gemisch des Heterocyclus  $C(CN)=CCl-N=PCl_2-N=PCl_2$  (4) und der kettenförmigen Verbindung  $PCl_3=N-PCl_2=N-CCl=CH-CN$  (5), während in  $PCl_3$  als Reaktionsmedium ausschließlich die Verbindung 5 gebildet wird. Darstellung, NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen sind beschrieben und diskutiert.

## EINLEITUNG

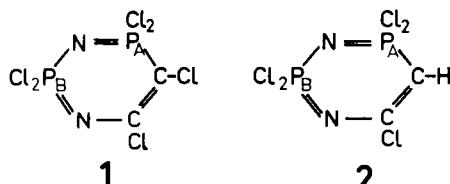
Die Reaktionen von Mono-, Di- und Trichloracetonitril mit Hexachlordiphosphazonium-chlorid,  $P_2NCl_7$ , wurden in der vorhergehenden Arbeit dieser Reihe beschrieben.<sup>1</sup> Während die Umsetzungen mit Di- und Trichloracetonitril zu kettenförmigen Produkten führen,<sup>1</sup> erhält man mit Monochloracetonitril<sup>1</sup> und, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, mit Acetonitril oder Phenylacetonitril bisher nicht beschriebene Heterocyclen. Ebenso liefert die Umsetzung von  $P_2NCl_7$  mit Malonsäuredinitril eine ringförmige Verbindung.

## ERGEBNISSE

### A Reaktion von Acetonitril mit $P_2NCl_7$

Die Umsetzung äquimolarer Mengen Acetonitril und  $P_2NCl_7$  in 1,2-Dichloräthan führt zu einem Gemisch der von uns früher beschriebenen Verbindung 1,<sup>1</sup> dem Reaktionsprodukt von Chloracetonitril mit  $P_2NCl_7$ , und dem neuen Ringsystem 2. Unter den im experimentellen Teil beschriebenen Bedingungen beträgt das Molverhältnis der beiden Reaktionsprodukte etwa 1:1. Es findet demnach im Verlauf der Reaktion eine

teilweise Chlorierung des Acetonitrils statt. Als chlorierendes Agens wird das  $PCl_6^-$ -Ion in  $[Cl_3P=N-PCl_2-N=PCl_3] [PCl_6^-]$  angesehen, das in der Hitze aus  $P_2NCl_7$  gebildet wird. Eine Unterdrückung der Chlorierungsreaktion durch Verwendung von  $PCl_3$  als Reaktionsmedium<sup>2</sup> führte im vorliegenden Fall nicht zum Ziel, da die Ausgangskomponenten darin nicht zur Reaktion gebracht werden konnten. Die



1

2

Reaktion scheint nur in Gegenwart von  $HCl$  abzulaufen, das bei der teilweisen Chlorierung des Acetonitrils gebildet wird. Tatsächlich läuft die Reaktion auch in  $PCl_3$  ab, wenn gleichzeitig  $HCl$  eingeleitet wird. Das Molverhältnis der Umsetzungsprodukte kann unter diesen Bedingungen auf 2:1 = 4:1 erhöht werden.

Die vollständige Trennung von 1 und 2 gelingt nur mittels einer Drehbandkolonne in einem Vakuum von höchstens  $10^{-2}$  mmHg. 2 fällt als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl an. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von

TABELLE I  
Auszug aus dem Massenspektrum von 2<sup>a</sup>

<i>m/e</i>	<i>I</i> rel. (%)	Fragment
290	13	M <sup>+</sup>
255	30	(M-Cl) <sup>+</sup>
254	1,6	(M-HCl) <sup>+</sup>
216	3,0	P <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
181	5,6	P <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
146	9,8	P <sub>2</sub> NCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
111	4,8	P <sub>2</sub> NCl <sup>+</sup>
105	4,4	PNCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
101	28,6	PCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
66	10,2	PCl <sup>+</sup>
47	20,6	CCl <sup>+</sup>
38	32,7	C <sub>2</sub> N <sup>+</sup>
36	100	HCl <sup>+</sup>

<sup>a</sup> Die Angaben beziehen sich auf die Signale von Ionen, die ausschließlich <sup>35</sup>Cl enthalten.

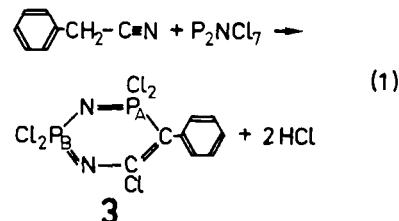
2 besteht aus zwei Dubletts mit den Verschiebungen  $\delta = -33,6$  ppm ( $P_B$ ) und  $\delta = -47,6$  ppm ( $P_A$ ), wobei die Komponenten des letzteren durch Kopplung des fraglichen Phosphorkerns mit einem Proton wieder in Dubletts aufgespalten sind. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Kopplungskonstante  $J(PNP) = 54$  Hz sind im Einklang mit der angenommenen ringförmigen Struktur 2 für die Verbindung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten zwei Dubletts auf, die durch das mit den beiden Phosphoratomen  $P_A$  und  $P_B$  koppelnde Proton verursacht sind. Die Kopplungskonstante  $J(HP_A) = 21$  Hz, die Kopplungskonstante  $J(HP_B) = 4,0$  Hz. Das Massenspektrum von 2 ist in Tabelle I wiedergegeben. Man beobachtet als größten Wert *m/e* die dem Molekülion entsprechende Größe mit dem für die 5 Chloratome charakteristischen Isotopenmuster. Das Molekülion spaltet leicht HCl ab. Als Fragmente treten deshalb neben denen der Serie (M-Cl)<sup>+</sup> auch die der Serie (M-HCl)<sup>+</sup> auf. Ein Bruchstück P<sub>2</sub>NCl<sub>5</sub><sup>+</sup>, das bei der Fragmentierung kettenförmiger Produkte beobachtet wird (vgl.<sup>1</sup>), ist nicht vertreten. Dieser Befund stützt zusätzlich die angenommene Ringstruktur der Verbindung 2.

Mit Chlor reagiert 2 in einer auf  $-10^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung in 1,2-Dichloräthan zur Verbindung 1, die durch ihr <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum identifiziert wurde. Mit weiterem Chlor erfolgt bei höheren Temperaturen Reaktion zu Cl<sub>3</sub>C-CCl<sub>2</sub>-N=PCl<sub>2</sub>-N=PCl<sub>3</sub>, vgl.<sup>1</sup>

### B Reaktion von Phenylacetonitril mit P<sub>2</sub>NCl<sub>7</sub>

Äquimolare Mengen von Phenylacetonitril und P<sub>2</sub>NCl<sub>7</sub> reagieren in siedendem PCl<sub>3</sub> im Verlaufe von

etwa 12 Stunden zu einem braunen Öl, aus dem sich das Reaktionsprodukt durch Destillation abtrennen lässt. Bei der farblosen, kristallinen Substanz mit einem Schmelzpunkt von  $131^{\circ}\text{C}$  handelt es sich um das gleiche Ringsystem wie bei 2. Es ist lediglich das Proton durch den Phenylrest substituiert.



Die Struktur des Reaktionsproduktes 3 ergibt sich aus den NMR- und Massenspektren der Verbindung. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum treten zwei Dubletts mit den Verschiebungen  $\delta(P_A) = -49,8$  ppm und  $\delta(P_B) = -29,5$  ppm auf. Das erstere ist wegen der Kopplungen der Phosphorkerne mit den Protonen des Phenylrestes verbreitert. Die Kopplungskonstante  $J(PNP)$  beträgt 49,6 Hz. Die aromatischen Protonen erscheinen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei ca.  $\delta = 7,4$  ppm.

TABELLE II  
Auszug aus dem Massenspektrum von 3<sup>a</sup>

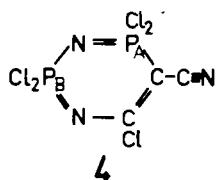
<i>m/e</i>	<i>I</i> rel. (%)	Fragment
366	68,3	M <sup>+</sup>
331	23,3	(M-Cl) <sup>+</sup>
265	6,7	(M-PCl <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>
216	3,3	P <sub>2</sub> NCl <sub>4</sub> <sup>+</sup>
181	3,3	P <sub>2</sub> NCl <sub>3</sub> <sup>+</sup>
150	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CCl-CN <sup>+</sup>
115	22,2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C-CN <sup>+</sup>
101	23,3	PCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>
89	13,3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sup>+</sup>
87	15,5	P <sub>2</sub> NC <sup>+</sup>
77	4,4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
73	11,6	C <sub>2</sub> NCl <sup>+</sup>

<sup>a</sup> Die Angaben beziehen sich auf die Signale von Ionen, die ausschließlich <sup>35</sup>Cl enthalten.

Im Massenspektrum von 3 (s. Tabelle II) erscheint für die größten Werte *m/e* die der Molekülmasse entsprechende Linienserie mit dem für 4 Chloratome zu erwartenden Isotopenmuster. Das Molekülion wird offensichtlich hauptsächlich zu P<sub>2</sub>NCl<sub>4</sub><sup>+</sup> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CCl-CN<sup>+</sup> gespalten, wobei die große Intensität des dem letzteren Ion entsprechenden Signals darauf hinweist, daß es als Carbonium-Ion die positive Ladung besonders gut stabilisieren kann.

### C Reaktion von Malonsäuredinitril mit $P_2NCl_7$

In 1,2-Dichloräthan setzen sich Malonsäuredinitril und  $P_2NCl_7$  bei  $80^\circ C$  im Verlauf von etwa 1 Stunde zu einer viskosen Flüssigkeit um, deren Destillation im Vakuum zu einem gelben Öl führt. Letzteres enthält, wie sich aus dem  $^{31}P$ -NMR-Spektrum leicht erkennen lässt, zwei phosphorhaltige Substanzen. Durch Zusatz von wenig Äther kristallisiert eine Komponente aus. Die farblosen, wenig hydrolyseempfindlichen Kristalle schmelzen bei  $113^\circ C$ . Ihre Lösung in  $CDCl_3$  zeigt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zwei Doublets. Das Dublett mit der größeren Linienbreite hat eine Verschiebung von  $\delta = -33,3$  ppm, dasjenige mit der kleineren Linienbreite von  $\delta = -45,1$  ppm. Die Kopplungskonstante  $J(PNP)$  beträgt 49,6 Hz. Diese Daten sind im Einklang mit der ringförmigen Struktur 4. Das breitere Dublett



ist dem Phosphoratom  $P_B$ , das schärfere dem Phosphoratom  $P_A$  zuzuordnen. Im IR-Spektrum verursacht die CN-Dreifachbindung eine scharfe Bande bei  $2207 \text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum von 4 ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Eine Linienserie mit  $m/e = 315-323$  entspricht dem Molekülion. Die größte Intensität besitzt die durch das Fragment  $(M-Cl)^+$  verursachte Linie. Das Fragment  $P_2NCl_5^+$  wird nicht beobachtet.

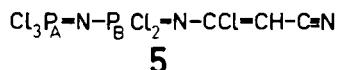
Die zweite, bei der Reaktion zwischen Malonsäuredinitril und  $P_2NCl_7$  gebildete Verbindung 5

TABELLE III  
Auszug aus dem Massenspektrum von 4<sup>a</sup>

$m/e$	$I$ rel. (%)	Fragment
315	59,4	$M^+$
280	100	$(M-Cl)^+$
245	6,6	$(M-2Cl)^+$
216	13,3	$P_2NCl_4^+$
210	2,7	$(M-3Cl)^+$
181	15,0	$P_2NCl_3^+$
146	31,1	$P_2NCl_2^+$
111	11,6	$P_2NCl^+$
101	65,0	$PCl_2^+$
66	20,6	$PCl^+$
36	28,3	$HCl^+$

<sup>a</sup> Die Angaben beziehen sich auf die Signale von Ionen, die ausschließlich  $^{35}Cl$  enthalten.

kann durch nochmalige Vakuumdestillation des Öls, das nach dem Auskristallisieren von 4 zurückbleibt, in reinem Zustand isoliert werden. Allerdings erfordert das vollständige Auskristallisieren von 4 mehrere Tage. Einfacher kann man diese Verbindung erhalten, wenn man die Umsetzung zwischen Malonsäuredinitril und  $P_2NCl_7$  nicht in 1,2-Dichloräthan, sondern in  $PCl_3$  als Reaktionsmedium durchführt. Hierbei wird ausschließlich 5 gebildet. Elementaranalyse und die Ergebnisse der NMR- und Massenspektren beweisen die offenkettige Struktur 5. 5 fällt bei



der Destillation im Vakuum ( $10^{-2} \text{ mmHg}$ ) und ca.  $150^\circ C$  Ölbadtemperatur als hellgelbes Öl an, das bei Zimmertemperatur langsam kristallisiert. Mehrmaliges Umkristallisieren liefert farblose, bei  $51^\circ C$  schmelzende Kristalle. Die chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome betragen  $\delta(P_A) = +2,5$  ppm und  $\delta(P_B) = -23,8$  ppm. Wegen der Kopplung zwischen den Phosphorkernen sind die beiden Resonanzsignale jeweils in Doublets aufgespalten. Die Kopplungskonstante  $J(PNP)$  beträgt 39,4 Hz. Die Komponenten des von  $P_B$  herrührenden Doublets sind wegen der Kopplung dieses Phosphorkerns mit dem Proton jeweils wieder in Doublets aufgespalten. Die Kopplungskonstante  $J(PH)$  wurde zu 5,0 Hz bestimmt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum zeigt 5 eine chemische Verschiebung von  $\delta = +6,0$  ppm. Die zwei auftretenden Linien haben einen Abstand von 5,0 Hz.

Das in Tabelle 4 wiedergegebene Massenspektrum von 5 zeigt durch das Auftreten des Fragments  $P_2NCl_5^+$

TABELLE IV  
Auszug aus dem Massenspektrum von 5<sup>a</sup>

$m/e$	$I$ rel. (%)	Fragment
351	53,9	$M^+$
316	100	$(M-Cl)^+$
281	4,4	$(M-2Cl)^+$
251	34,4	$P_2NCl_5^+$
246	3,9	$(M-3Cl)^+$
216	82,8	$P_2NCl_4^+$
181	12,2	$P_2NCl_3^+$
146	33,3	$P_2NCl_2^+$
101	46,1	$PCl_2^+$
36	161,6	$HCl^+$

<sup>a</sup> Die Angaben beziehen sich auf die Signale von Ionen, die ausschließlich  $^{35}Cl$  enthalten.

wieder die offenkettige Struktur der Verbindung an. Auffallend ist die intensive Molekülion-Serie, die auf die große Stabilität der konjuguierten Struktur<sup>4</sup> hinweist. Malonsäuredinitril verhält sich damit gegenüber  $P_2NCl_7$  wesentlich anders als gegenüber  $PCl_5$ , mit dem es unter Einbeziehung beider Cyanogruppen in das Ringsystem den Heterocyclus  $ClC=CH-CCl=N-PCl_2=N$  bildet.<sup>3</sup>

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern Jeol JNM-60HL und HLX-100 der Firma Bruker Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen. Die  $^{31}P$ -NMR-Spektren wurden in  $CDCl_3$ -Lösungen erhalten. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^{31}P$ ) beziehen sich auf 85%ige wäßrige Orthophosphorsäure als äußeren Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach höheren, negative Werte Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  ( $^1H$ ) beziehen sich auf  $(CH_3)_4Si$  als inneren Standard. Positive Werte bedeuten Verschiebungen nach niedrigeren Feldstärken gegenüber dem Standard.

Alle im folgenden beschriebenen Reaktionen und Operationen wurden unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Der Rückflußkühler der Apparaturen war jeweils mit einem  $P_4O_{10}$ -Trockenturm verbunden.

Verbindung 2: In einem 250-ml-Zweihalskolben, der mit Gaseinleitrohr sowie Rückflußkühler ausgerüstet ist, werden 5 ml Acetonitril und 19,2 g (59 mmol)  $P_2NCl_7$  (hergestellt nach<sup>1</sup>) in 100 ml  $PCl_3$  ca. 12 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Während der gesamten Reaktionsdauer wird ein Strom von trockenem Chlorwasserstoff durch die Lösung geleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand in einer Drehbandkolonne bei 10<sup>-2</sup> mmHg destilliert. Bei ca. 70°C geht 2 als farbloses Öl über, das sich am Licht verfärbt. Ausbeute 9,3 g.

$C_2Cl_5HN_2P_2$  (292,3) Ber. C 8,22; H 0,35; Cl 60,65; N 9,59; P 21,20.  
Gef. C 8,31; H 0,90; Cl 60,0; N 9,7; P 19,9.

IR-Spektrum in  $cm^{-1}$ : (in  $CCl_4$ ) 3045 s, 1555 s, 1465 vs, 1330 vs, 1300 vs, 1155 vs, 1135 vs, 1090 w, 1010 s, 970 w, 935 w, 900 s, 835 s, 660 s, 625 s, 600–525 vs, 507 s (vs = sehr stark, s = stark, w = schwach).

Verbindung 3: Unter Feuchtigkeitsausschluß werden 9 g (77 mmol) Phenylacetonitril und 25 g (77 mmol)  $P_2NCl_7$  in 100 ml  $PCl_3$  in einem 250-ml-Einhalskolben, der mit Magnetrührer und Rückflußkühler versehen ist, unter Röhren 12 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Nach Abdampfen des  $PCl_3$  im Rotationsverdampfer bleibt ein Öl zurück, aus dem 5,1 g hellgelbe Kristalle gewonnen werden. Durch Umkristallisieren aus Äther wird 3 in Form völlig farbloser Kristalle isoliert. Die Ausbeute beträgt 18% d.Th. Schmelzpunkt 111°C.

$C_8Cl_5H_5N_2P_2$  (368,4) Ber. C 26,09; H 1,37; N 7,61; P 16,82; Cl 48,12.  
Gef. C 27,10; H 1,93; N 7,70; P 17,0; Cl 48,1.

Verbindung 4: 5,1 g (77 mmol) Malonsäuredinitril, 25 g (77 mmol)  $P_2NCl_7$  und 100 ml 1,2-Dichloräthan werden in einem 250-ml-Einhalskolben, der mit Magnetrührer und Rückflußkühler ausgestattet ist, im Ölbad unter Röhren 4 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Danach wird 1,2-Dichloräthan im Rotationsverdampfer verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum bei 10<sup>-2</sup> mmHg destilliert. Es wird ein gelbes Öl erhalten. Bei Zugabe von wenig Äther scheiden sich Kristalle ab. Durch Umkristallisieren aus 1,2-Dichloräthan/Äther wird 4 in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Ausbeute beträgt 8,3 g (34% d.Th.). Schmelzpunkt 113°C.

$C_3Cl_5N_3P_2$  (317,3) Ber. C 11,36; Cl 55,87; N 13,25; P 19,53  
Gef. C 11,40; Cl 57,2; N 13,2; P 18,8.

IR-Spektrum in  $cm^{-1}$ : (in  $CCl_4$ ) 2207 s, 1480 s, br, 1312 s, 1295 s, 1193 s, 1150 m, 952 m, 860 m, 650 m, 595 s, 538 s, 495 w (br = breit, m = mittelstark).

Verbindung 5: Als Reaktionsgefäß dient ein 250-ml-Einhalskolben, der mit Magnetrührer und Rückflußkühler ausgestattet ist. 6,6 g (100 mmol) Malonsäuredinitril und 32,5 g (100 mmol)  $P_2NCl_7$  werden in 150 ml  $PCl_3$  unter Röhren 2 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Nach dem Verdampfen des  $PCl_3$  im Rotationsverdampfer wird das zurückbleibende Öl unter Verwendung einer kurzen Vigreux-Kolonne im Vakuum (ca. 10<sup>-2</sup> mmHg) destilliert. Bei etwa 150°C geht ein gelbes Öl über. Ein kleiner Teil des Öls wird zur Gewinnung von Impfkristallen mit der gleichen Menge hochsiedendem Petroläther versetzt. Die Mischung wird im Tiefkühlschrank eingefroren und anschließend bei Zimmertemperatur aufgetaut. Nach kurzer Zeit bilden sich einige farblose Kristalle, mit denen 5 bei Zimmertemperatur innerhalb von ca. 24 Stunden vollständig aus der Hauptmenge des Öls auskristallisiert werden kann. Zur Reinigung muß mehrmals aus Petroläther umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 19,1 g (54,4% d.Th.). Schmelzpunkt 51°C.

$C_3Cl_6HN_3P_2$  (353,7) Ber. C 10,19; H 0,29; Cl 60,14; N 11,88; P 17,51.  
Gef. C 10,20; H 0,43; Cl 60,7; N 11,90; P 17,2.

Herrn Dr. G. Heckmann danken wir für Aufnahmen von NMR-Spektren, der BASF AG, Ludwigshafen, für die Massenspektren.

## LITERATUR

- IV. Mitteilung, E. Fluck, E. Schmid und W. Haubold, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- E. Fluck und W. Steck, *Z. anorg. allg. Chem.* 387, 349 (1972).
- V. I. Shevchenko und P. P. Korbuta, *Ž. obšč. Chim. (J. Gen. Chem. USSR)* 36, 1270 (1966).